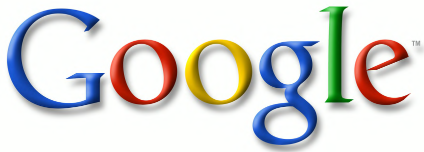

Google





# ANLEITUNG

ZUR

# QUALITATIVEN CHEMISCHEN

# ANALYSE.

---

# ANLEITUNG

ZUR

# QUALITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE

oder

die Lehre von den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten der bekannteren Körper zu Reagentien,

sowie

systematisches Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

---

Für

## ANFÄNGER UND GEÜBTERE

bearbeitet

von

Dr. C. Remigius Fresenius,

Professor der Chemie und Physik am landwirthschaftlichen Institute zu Wiesbaden und Vorsteher des chemischen Laboratoriums daselbst.

---

Mit einem Vorwort

von

Dr. Justus Liebig.

---

Siebente sehr vermehrte und verbesserte Auflage.

---

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1 8 5 2.

HERRN

# D^R. CLAMOR MARQUART,

AUS HOCHACHTUNG UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

# Vorwort.

Herr Dr. Fresenius, welcher in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium den Unterricht der Anfänger in der Mineral-Analyse leitet, hat in den beiden letzten Semestern die Methode befolgt, die in seiner „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse“ von ihm beschrieben worden ist. Dieser Weg hat sich meiner Erfahrung gemäss ebenso leicht fasslich als einfach und nützlich bewährt, so dass ich seine Methode Allen empfehlen kann, die sich in den Anfangsgründen der Mineral-Analyse unterrichten wollen. Ich betrachte das vorliegende Werk als eine sehr zweckmässige Vorschule für die Benutzung des trefflichen Handbuches vom Professor H. Rose und halte es für den Unterricht in Lehranstalten, und namentlich für Apotheker, besonders geeignet. Die in dem hiesigen Laboratorium gemachten mannichfaltigen neuen Erfahrungen haben Herrn Dr. Fresenius in den Stand gesetzt, sein Werk mit vielen neuen und vereinfachten Scheidungsmethoden auszustatten, so dass es auch Denen willkommen sein wird, welche die grösseren Werke über die Mineral-Analyse schon besitzen.

Giessen, den 6. August 1842.

*Dr. Justus Liebig.*

# Vorrede zur ersten Auflage.

---

Da ich längere Zeit nicht das Glück hatte, mich unter der Leitung eines Lehrers mit chemischen Analysen zu beschäftigen, sondern in ihrer Ausführung ganz auf mich selbst beschränkt war, so bot sich mir besondere Gelegenheit, die Schwierigkeiten zu erkennen, welche dem sich selbst überlassenen Anfänger, trotz der trefflichen Anleitungen von H. Rose, Duflos und anderen Meistern, fast unvermeidlich entgegentreten. Diesen Schwierigkeiten einigermaassen zu begegnen, ist der Zweck dieses Versuches. Ich schrieb ihn anfänglich nur zu eigener Uebung und würde nicht gewagt haben, ihn dem Drucke zu übergeben, wäre ich nicht von einem sachkundigen, bewährten Manne, dem ich ihn zur Beurtheilung vorlegte, dazu aufgefordert worden. Bei der Ausarbeitung wurden sowohl die ausgezeichneten Schriften, welche wir über diesen Theil der Chemie haben, als auch besonders die mir durch Mittheilung gewordenen Erfahrungen Anderer und die eigenen zu Rathe gezogen. Ich fasste dabei hauptsächlich drei Punkte in's Auge, auf welche nach meiner Ansicht alles das Analysiren von Anfang besonders Erschwerende zurückgeführt werden kann. Erstens nämlich glaube ich bemerkt zu haben, dass Anfänger sich in dem grossen Reichthum des Materials, welchen z. B. Rose's klassisches Werk bietet, öfters nicht zurecht finden, und trotz der Klarheit des genannten Handbuches häufig den deutlichen Ueberblick verlieren. Zweitens halte ich dafür, dass die Theorie des Verfahrens von dem Anfänger nicht immer klar durchschaut wird, dass er dem Gange öfters mechanisch folgt, ohne sich der Gründe deutlich bewusst zu sein, und drittens möchte häufiges Stocken und vielfache Irrungen der Anwesenheit solcher Substanzen zuzuschreiben sein, welche die bisherigen Anleitungen zum systematischen Verfahren nicht aufgenommen haben und welche doch nicht selten vorkommen dürften. Zur Abhülfe in Ansehung dieses letztern Punktes wurde der Kreis der Stoffe erweitert und hauptsächlich auch auf die dem Pharmaceuten wichtigen organischen Säuren Rücksicht genommen. Der Anfänger kann sich bei seinen Uebungen den Kreis nichts destoweniger nach Belieben enger ziehen, da es bei der getroffenen Einrichtung leicht sein wird, die Abschnitte, welche alsdann zu berücksichtigen, welche zu übergehen sind, aufzufinden.

Der leitende Gedanke bei Aufstellung des Verfahrens war möglichste

Sicherheit. Die Ausführbarkeit alles Gesagten und die Richtigkeit der Schlüsse habe ich durch vielfache Versuche durchgängig geprüft.

Ausser allgemeinen chemischen Kenntnissen wird auch die Kenntniss der Reagentien und der zu qualitativen Analysen nöthigen Instrumente und Apparate vorausgesetzt. Zu ihrer Erwerbung bieten die Schriften von Lindes: „die Reagentien und deren Anwendung", und Winkelblech: „Elemente der analytischen Chemie", treffliche Mittel.

Ob meine Hoffnung, mich dem gesetzten Ziele einigermaassen genähert zu haben, gegründet ist, mögen milde Beurtheiler dieses ersten Versuches, möge der Erfolg entscheiden.

Frankfurt a. M., im April 1841.

---

## Vorrede zur zweiten Auflage.

Bei der Abfassung meiner im vorigen Jahre erschienenen „Anleitung zur qualitativen Analyse" bezweckte ich, den angehenden Chemiker schnell zu einfacheren chemischen Untersuchungen zu befähigen, ihm einen klaren Ueberblick über diesen Fundamentaltheil der Chemie zu verschaffen.

Die Einführung des Schriftchens im Liebig'schen Laboratorium, im pharmaceutischen Institute zu Bonn u. s. w., die nachsichtsvolle Beurtheilung, welche demselben überhaupt zu Theil geworden, gewährte mir die grösste Freude, zugleich aber auch die Ueberzeugung, dass meine Arbeit ihren Zweck nicht verfehlt, sondern einem Bedürfnisse angehender Chemiker einigermaassen entsprochen habe.

In Folge der guten Aufnahme, deren sich das Werkchen zu erfreuen hatte, ist bereits eine zweite Auflage desselben nöthig geworden. Ich übergebe dieselbe hiermit dem Publikum, und zwar nicht nur auf's Sorgfältigste durchgesehen und vielfach verbessert, sondern auch mit Hinzufügung einer ganz neuen propädeutischen Abtheilung, so dass das Werkchen jetzt als ein zum Studium und zur gründlichen Erlernung der einfacheren qualitativen Analyse vollständiger Leitfaden angesehen, als ein selbstständiges Ganzes betrachtet werden kann. Ich entschloss mich zur Ausarbeitung dieses propädeutischen Theiles erst, nachdem mir durch eigene Erfahrung die Ueberzeugung geworden war, dass eine derartige

Erweiterung keineswegs überflüssig, dass sie vielmehr zur vollständigen Erreichung meiner Absicht zweckmässig und nützlich sei. Auch in dieser Abtheilung ist, wie überhaupt in dem ganzen Werkchen, nur auf die in der Pharmacie, den Künsten und Gewerben vorkommenden Körper Rücksicht genommen worden.

Mein eifrigstes Bestreben bei der gegenwärtigen Zusammenstellung war es, das Ganze möglichst consequent durchzuführen und jeden einzelnen Abschnitt in deutliche Beziehung zu den übrigen zu setzen. Es wurde daher sowohl bei der Auswahl der Reagentien, als auch bei der Angabe des Verhaltens der Körper zu Reagentien auf den Inhalt der zweiten Abtheilung ganz vorzügliche Rücksicht genommen. — Im Uebrigen ist der Plan und die Eintheilung des propädeutischen Theiles zu einfach, um weiterer Erläuterungen zu bedürfen.

Der zweite Hauptabschnitt, welcher den Gang der Analyse enthält, ist zuvörderst mit einer Anweisung zur Untersuchung der einfachsten Verbindungen vermehrt worden. Ich bemerke dabei, dass ich diesen einfachen Gang hauptsächlich als Vorschule zu verwickelteren Untersuchungen betrachte, was mir zur Rechtfertigung dienen mag, dass ich darin dem kürzeren Weg öfters den weiteren, wo er mir lehrreicher schien, vorgezogen habe. — Die vielfachen Verbesserungen des systematischen Ganges zur Analyse zusammengesetzter Verbindungen verdanke ich theils eigenen fortgesetzten Bestrebungen, theils und hauptsächlich aber auch gütigen mündlichen Mittheilungen.

Da mir meine gegenwärtige Stellung als Assistent am Liebig'schen Laboratorium einen Blick in die Vorbildung einer sehr bedeutenden Anzahl beginnender Chemiker gestattet, da sie mich ihre Bedürfnisse und die Schwierigkeiten, welche sich dem Anfänger gleich beim Eintritt entgegenstellen, deutlich und sicher erkennen lässt, so glaube ich einige Hoffnung hegen zu dürfen, in diesem Werkchen das wahrhaft Nothwendige von dem Entbehrlicheren glücklich geschieden und eine zur schnellen Einführung in den Gegenstand, zum klaren Verständniss der Sache möglichst zweckmässige Darstellung gewählt zu haben.

Giessen, im August 1842.

# Vorrede zur dritten Auflage.

Innig erfreut, dass es mir wiederum und zwar schon nach so kurzer Zeit vergönnt war, meine 1842 zum zweiten Male herausgegebene „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse“ verbessern zu können und dieselbe so auszustatten, wie es den Anforderungen der Gegenwart entspricht, biete ich dem Publikum das Werkchen jetzt zum dritten Male dar, in der Hoffnung, durch die gemachten Veränderungen und Zusätze seine Brauchbarkeit erhöht und manchen mir geäusserten Wünschen entsprochen zu haben.

Die Anerkennung, welche das Schriftchen im Vaterlande wie im Auslande gefunden hat (ich freue mich, sagen zu können, dass es bereits im Englischen und Holländischen erschienen ist, im Französischen und Italienischen demnächst erscheinen wird), die Urtheile Sachverständiger und die eigene Erfahrung haben mir den demselben zu Grunde liegenden Plan als seinem Zwecke entsprechend erwiesen. Ich hatte daher nicht Ursache, denselben wesentlich abzuändern und beschränkte mich bei der Umarbeitung auf die Vervollständigung und Verbesserung des Einzelnen. Ein Blick auf die propädeutische Abtheilung sowohl, als namentlich auf den Gang der Analyse, in welchem manche Kapitel ganz neu bearbeitet sind, wird davon überzeugen. Unter den hinzugekommenen Abschnitten erwähne ich den Seite 292 seinen Anfang nehmenden, über die Darstellung der Resultate, dessen Aufnahme am genannten Ort motivirt ist. — Endlich erlaube ich mir noch zu bemerken, dass ich, um vielfachen Aufforderungen zu genügen, und das Verständniss der Processe zu erleichtern, den Reagentien und den Verbindungen, welche durch ihre Einwirkung entstehen, die chemischen Formeln hinzugefügt habe, wie denn auch verwickeltere Zersetzungen häufiger als früher durch dieselben erläutert worden sind.

Dem Grundsatze, in dem vorliegenden Werkchen nur durch eigene Prüfung bewährt Gefundenes aufzunehmen, welchem ich seit seiner Entstehung huldigte, bin ich auch diesmal ohne Ausnahme treu geblieben.

Giessen, im April 1844.

# ANLEITUNG

ZUR

# QUALITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE.

---

---

## Zweite Abtheilung.

### Systematischer Gang der qualitativen chemischen Analyse.



### Erster Abschnitt.

### Praktisches Verfahren, allgemeiner Gang.

## Zweiter Abschnitt.

### Praktisches Verfahren, in besonderen Fällen.

## Dritter Abschnitt.

## Erklärung des praktischen Verfahrens, Zusätze und Bemerkungen zu demselben.



## Anhang.

## Erste Abtheilung.

# Propädeutik
der
# qualitativen chemischen Analyse.

# Ueber
# Begriff, Aufgabe, Zweck, Nutzen und Gegenstand
# der
# qualitativen chemischen Analyse
# und
# über die Bedingungen,
# worauf ein erfolgreiches Studium derselben beruht.

---

Die Chemie ist, wie bekannt, die Wissenschaft, welche uns die Stoffe, aus denen unsere Erde besteht, ihre Zusammensetzung und Zersetzung, überhaupt ihr Verhalten zu einander kennen lehrt. Eine besondere Abtheilung derselben wird mit dem Namen *analytische Chemie* bezeichnet, insofern sie einen bestimmten Zweck, nämlich die Zerlegung (die Analyse) zusammengesetzter Körper und die Ausmittelung ihrer Bestandtheile verfolgt. Wird bei dieser Ausmittelung der Bestandtheile nur auf die *Art* derselben Rücksicht genommen, so ist die Analyse eine *qualitative*, soll aber die *Menge* jedes einzelnen Stoffes erforscht werden, so ist sie eine *quantitative*. Die erstgenannte hat daher zur Aufgabe, die Bestandtheile einer unbekannten Substanz in *schon bekannten* Formen darzustellen, so dass diese neuen Formen sichere Schlüsse auf die Anwesenheit der einzelnen Stoffe gestatten. Der Werth ihrer Methode hängt von zwei Umständen ab, sie muss nämlich erstens unfehlbar und zweitens möglichst schnell zum Ziele führen. — Die Aufgabe der quantitativen Analyse hingegen ist, die durch die qualitative Untersuchung bekannt gewordenen Stoffe in Formen darzustellen, welche eine möglichst scharfe Gewichtsbestimmung zulassen.

Die Wege, auf welchen diese verschiedenen Zwecke erreicht werden, weichen wie natürlich sehr von einander ab. Es muss daher das Studium der qualitativen und quantitativen Analyse getrennt und der Natur der Sache nach mit der Erlernung der ersteren der Anfang gemacht werden.

Nachdem so der Begriff und die Aufgabe der qualitativen Analyse im Allgemeinen festgestellt ist, müssen zuerst die Vorkenntnisse, welche zur Beschäftigung damit berechtigen, der Rang, welchen sie überhaupt

im Gebiete der Chemie einnimmt, die Gegenstände, auf die sie sich erstreckt, und ihr Nutzen erwogen, sodann aber die Hauptpunkte, auf welche ihr Studium sich stützt, die Hauptabtheilungen, in welche es zerfällt, in Betrachtung gezogen werden.

Eine Beschäftigung mit qualitativen Untersuchungen setzt vor Allem eine Bekanntschaft mit den chemischen Elementen und ihren wichtigsten Verbindungen, wie auch mit den Grundsätzen der Chemie voraus, und erfordert Uebung in der Erklärung chemischer Processe. Sie verlangt ferner strenge Ordnung, grösste Reinlichkeit und ein gewisses Geschick beim Arbeiten. Kommt hierzu noch die Gewöhnung, in allen Fällen, in welchen der Erfahrung widersprechende Erscheinungen eintreten, den Fehler stets zuerst an sich, oder vielmehr an dem Mangel einer zum Eintreten der Erscheinung nothwendigen Bedingung zu suchen, wie diese Gewöhnung ja aus dem festen Vertrauen auf die Unveränderlichkeit der Naturgesetze hervorgehen muss, so ist Alles gegeben, das Studium der analytischen Chemie zu einem erfolgreichen zu machen.

Obgleich sich nun die chemische Analyse auf die allgemeine Chemie stützt und ohne Kenntnisse in derselben nicht ausgeübt werden kann, so muss sie andererseits auch als ein Hauptpfeiler betrachtet werden, auf dem das ganze Wissenschaftsgebäude ruht; denn sie ist für alle Theile der Chemie, der theoretischen sowohl, als der angewandten, fast von gleicher Wichtigkeit, und der Nutzen, den dieselbe dem Arzte, dem Pharmaceuten, dem Mineralogen, dem rationellen Landwirth, dem Techniker und Anderen gewährt, bedarf keiner Auseinandersetzung.

Es wäre dies gewiss Ursache genug, die Sache mit möglichster Gründlichkeit, mit ernstem Eifer zu betreiben, brächte die Beschäftigung damit auch eben keine Annehmlichkeit mit sich, wie sie dies doch Jedem, der sich ihr mit Lust und Liebe hingiebt, unzweifelhaft thun muss. Denn der menschliche Geist hat ein Streben nach Wahrheit; er gefällt sich im Lösen von Räthseln, und wo böten sich ihm mehr, bald leichter, bald schwerer zu lösende, als eben hier. Wie aber ein Räthsel, eine Aufgabe, deren Lösung wir nach längerem Sinnen nicht finden können, den Geist unlustig macht und entmuthigt, so ist dies auch bei jeder chemischen Untersuchung der Fall, wenn man dabei seinen Zweck nicht erreicht hat, wenn die Resultate nicht den Stempel der Wahrheit, der unumstösslichen Gewissheit tragen. Es muss daher ein Halbwissen, wie überall, so ganz besonders hier, für schlimmer als ein Nichtwissen erachtet und vor oberflächlicher Beschäftigung mit der chemischen Analyse ganz vorzüglich gewarnt werden. —

Eine qualitative Untersuchung kann man in zweifacher Absicht anstellen, entweder nämlich zum Beweis, dass irgend ein bestimmter Körper in einer Substanz vorhanden oder nicht vorhanden sei, z. B. Blei im Wein; oder zweitens zur Nachweisung aller Bestandtheile einer chemischen Verbindung oder eines Gemenges. — Gegenstand einer chemischen Analyse aber kann wie natürlich jeder Körper sein.

Wir ziehen jedoch in dem vorliegenden Werkchen, aus den in der Vorrede angegebenen Gründen, nur diejenigen Elemente und Verbindungen in den Kreis unserer genaueren Betrachtung, welche in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufigere Anwendung finden oder öfter vorkommen. Welche darunter verstanden werden, lehrt ein Blick in das Inhaltsverzeichniss sogleich.

Das Studium der qualitativen Analyse beruht nun hauptsächlich auf vier Punkten, nämlich erstens auf der Bekanntschaft mit den Operationen, zweitens auf dem Kennen der Reagentien und ihrer Anwendung, drittens auf der Kenntniss des Verhaltens der Körper zu den Reagentien, und viertens auf dem Verstehen des bei jeder Untersuchung einzuschlagenden systematischen Ganges.

Da sich hieraus ergiebt, dass die chemische Analyse nicht nur ein Wissen, sondern auch ein Können erfordert, so liegt der Schluss nahe, dass eine bloss geistige Beschäftigung damit, eben so wenig als ein rein empirisches Betreiben derselben, zum Ziele führen kann, und dass dahin nur die vereinten Wege der Theorie und der Praxis gelangen lassen.

---

## Erster Abschnitt.

# Die Operationen.

### §. 1.

Die Verrichtungen, wodurch man chemische Processe herbeiführt und die dadurch gewonnenen Educte oder Producte isolirt, werden mit dem Namen „chemische Operationen“ bezeichnet. Diese Verrichtungen sind in der synthetischen, wie in der analytischen Chemie die nämlichen; sie erleiden nur, in Folge des abweichenden Zwecks und der geringen Quantitäten, mit denen man bei Analysen zu thun hat, gewisse Modificationen.

Die hauptsächlichsten bei qualitativen Untersuchungen in Anwendung kommenden Operationen sind folgende:

### §. 2.

#### 1. Die Auflösung.

Nimmt man das Wort Auflösung in seiner allgemeinsten Bedeutung, so versteht man darunter die Vereinigung irgend eines Körpers mit einer Flüssigkeit zu einem homogenen Liquidum. Ist dieser Körper gasförmig, so wird die Auflösung Absorption, ist er flüssig, öfters Mischung genannt, ist er aber fest, so hat man eine Auflösung im engern oder im gewöhnlichen Sinne.

Eine Auflösung wird um so mehr erleichtert, je feiner zertheilt der aufzulösende Körper ist. Die Flüssigkeit, wodurch die Lösung bewirkt wird, heisst das Auflösungsmittel. Geht dieses mit dem gelösten Körper eine chemische Verbindung ein, so ist die Auflösung eine chemische, geht es hingegen keine bestimmte Verbindung mit demselben ein, so hat man eine einfache Lösung. In einer solchen ist der gelöste Körper unverbunden, mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften, insofern dieselben nicht von seiner Form abhängig sind, enthalten; er scheidet sich unverändert ab, wenn das Lösungsmittel entfernt wird. Lässt man z. B. Kochsalz in Wasser zergehen, so hat man eine einfache Lösung. Der Geschmack derselben ist wie der des Salzes. Man erhält dieses in ursprünglicher Gestalt wieder, wenn man das Wasser verdunsten lässt. — Eine einfache Lösung heisst gesättigt, wenn das Lösungsmittel so viel von dem aufzulösenden Körper aufgenommen hat, als es vermag. Flüssigkeiten lösen aber im Durchschnitt um so grössere Mengen eines Körpers auf, je höher ihre Temperatur ist. Es kann sich also der Ausdruck — gesättigt — immer nur auf eine bestimmte Temperatur beziehen und es muss als Regel betrachtet werden, dass Erwärmung einfache Lösungen erleichtert und beschleunigt.

Eine chemische Lösung enthält den aufgelösten Körper nicht in dem Zustande und mit den Eigenschaften, die er zuvor besass; er ist nicht frei darin enthalten, sondern mit dem Lösungsmittel, welches seine Eigenschaften ebenfalls eingebüsst hat, zu einem neuen Körper innig verbunden, daher die Lösung jetzt die Eigenschaften dieses neu entstandenen Körpers zeigt. Eine chemische Lösung kann zwar durch Temperaturerhöhung ebenfalls beschleunigt werden und sie wird es auch in der Regel, indem ja Erwärmung die Einwirkung der Körper auf einander überhaupt begünstigt; die Quantität des gelösten Körpers aber bleibt bei einer gegebenen Menge des Lösungsmittels auch bei verschiedenen Wärmegraden immer dieselbe, sie ist eine unabänderliche, eine von der Temperatur unabhängige.

Bei der chemischen Lösung nämlich haben das Lösungsmittel und der Körper, auf welchen es einwirkt, stets entgegengesetzte Eigenschaften; ihr Bestreben ist Ausgleichung dieses Gegensatzes. Ist dieses Bestreben befriedigt, so fehlt der Grund zur weitern Auflösung; es bleiben also weitere Quantitäten des festen Körpers unverändert. Die Lösung heisst alsdann ebenfalls gesättigt oder besser neutralisirt, der Punkt aber, welcher die beendigte Ausgleichung bezeichnet, heisst der Sättigungs- oder Neutralitätspunkt.

Die Stoffe, welche chemische Lösungen hervorbringen, sind in den meisten Fällen entweder Säuren oder Alkalien. Sie bedürfen sämmtlich zuvor eines einfachen Lösungsmittels, um als Flüssigkeiten zu erscheinen. Hat sich der Gegensatz zwischen Säure und Base ausgeglichen und ist die neue Verbindung entstanden, so erfolgt der wirkliche Uebergang in flüssige Form nur dann, wenn der neue Körper die Eigenschaft hat, von der vorhandenen Flüssigkeit zu einer einfachen Lösung aufgenommen zu

werden. Bringt man z. B. eine Auflösung von Essigsäure in Wasser mit Bleioxyd zusammen, so erfolgt zuerst eine chemische Verbindung der Säure mit dem Oxyd, sodann eine einfache Lösung des entstandenen essigsauren Bleioxyds in dem vorhandenen Wasser. —

---

Den Gegensatz zur Auflösung machen die zwei folgenden Operationen, die Krystallisation und die Präcipitation, indem sie das Ueberführen eines flüssigen oder gelösten Körpers in feste Form zum Zwecke haben. Da beide im Durchschnitt auf derselben Ursache, nämlich auf dem Mangel an Lösungsmittel beruhen, so ist ihre scharfe Begrenzung unmöglich, sie gehen in vielen Fällen in einander über. Wir betrachten jedoch beide gesondert, da sie sich in ihren extremen Formen wesentlich unterscheiden, und da die speciellen Zwecke, welche wir durch dieselben zu erreichen suchen, meist sehr verschieden sind.

## §. 3.

### 2. Die Krystallisation.

Man versteht darunter im weitern Sinne jede Operation, jeden Vorgang, wodurch ein Körper in eine feste, mathematisch bestimmbare, regelmässige Form übergeführt wird. Da jedoch solche Formen, welche wir Krystalle nennen, um so regelmässiger, also vollkommner, werden, je langsamer die Operation eingeleitet wird, so verbindet man mit Krystallisation stets den Nebenbegriff der langsamen Ausscheidung, des allmäligen Ueberganges in feste Form. Die Bildung der Krystalle hängt von der gesetzmässigen Anordnung der kleinsten Körpertheilchen (der Atome) ab; sie kann bloss stattfinden, wenn diesen freie Bewegung gestattet ist, also in der Regel nur, wenn ein Körper aus flüssigem oder gasförmigem Zustande in den festen übergeht. Die Fälle, in denen ein blosses Glühen oder Erweichen eines starren Körpers schon hinreicht, dem Streben der Atome nach gesetzmässiger Anordnung (nach Krystallbildung) den Sieg über die verminderte Cohäsionskraft zu verleihen, sind als Ausnahmen zu betrachten, z. B. das Trübwerden (die Krystallisation) des Gerstenzuckers, wenn er feucht wird.

Um eine Krystallisation einzuleiten, müssen die Ursachen der flüssigen oder Gasform eines Körpers aufgehoben werden. Diese Ursachen sind entweder nur Wärme, z. B. bei geschmolzenen Metallen, oder nur Lösungsmittel, wie bei einer wässerigen Kochsalzsolution, oder beide vereinigt, wie bei einer heiss gesättigten Lösung des Salpeters in Wasser. Im ersten Falle erhält man also Krystalle durch Abkühlung, im zweiten durch Verdunstung, und im dritten durch jedes der beiden Mittel. Der am häufigsten vorkommende Fall ist die Krystallisation durch Abkühlung heiss gesättigter Lösungen. — Flüssigkeiten, welche nach der Ausscheidung der Krystalle zurückbleiben, nennt man Mutterlaugen. — Starre Körper, welche keine Krystallform haben, heissen amorphe Körper.

Die Absicht bei der Krystallisation ist meistens entweder die Gewinnung des krystallisirten Körpers in fester Form, oder die Trennung desselben von anderen neben ihm in derselben Flüssigkeit aufgelösten Substanzen. Zuweilen bietet die Krystallgestalt ein treffliches Mittel zur Unterscheidung von im Uebrigen ähnlichen Körpern, z. B. des salpetersauren Natrons von Kalisalpeter. — Krystallisationen nimmt man in der Regel in Schalen oder — bei ganz kleinen Mengen — in Uhrgläsern vor.

## §. 4.

### 3. Die Fällung oder Präcipitation.

Sie unterscheidet sich von der Krystallisation dadurch, dass bei einer Fällung der Uebergang des gelösten Körpers in feste Form nicht wie bei jener allmälig, sondern plötzlich erfolgt, gleichgültig, ob der sich abscheidende Körper krystallinisch oder amorph ist, ob er in der Flüssigkeit untersinkt, schwebt oder aufsteigt. Eine Fällung wird entweder veranlasst durch die Veränderung des Lösungsmittels, — so scheidet sich Gyps aus seiner Auflösung in Wasser augenblicklich ab, wenn man dieses durch Zusatz von Alkohol in verdünnten Weingeist verwandelt; — oder sie ist Folge der Ausscheidung eines in der vorhandenen Flüssigkeit unlöslichen Eductes, — so wird die Thonerde gefällt, wenn man zu einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde Ammon setzt, denn sie wird ja dadurch abgeschieden und ist in dem vorhandenen Wasser nicht auflöslich; — oder die Ursache einer Fällung ist endlich das Entstehen neuer in der vorhandenen Flüssigkeit unlöslicher Verbindungen durch einfache oder doppelte Wahlverwandtschaft, — so entsteht eine Fällung von oxalsaurem Kalk, wenn man essigsaurer Kalklösung Oxalsäure zusetzt, — von chromsaurem Bleioxyd, wenn chromsaures Kali mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt wird. Bei solchen Zersetzungen durch einfache oder doppelte Wahlverwandtschaft bleibt meistens eine der entstehenden Verbindungen, oder auch der educirte Körper, aufgelöst, wie in den angeführten Beispielen das schwefelsaure Ammon, die Essigsäure und das salpetersaure Kali. Es können jedoch auch Fälle eintreten, in welchen sich Educt und Product oder zwei Producte niederschlagen und in der Flüssigkeit Nichts gelöst bleibt, z. B. beim Vermischen von schwefelsaurer Magnesialösung mit Barytwasser, oder beim Fällen einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd mit Chlorbaryum.

Der Zweck einer Fällung ist entweder, wie bei der Krystallisation, Gewinnung einer Substanz in fester Form oder Trennung eines Körpers von anderen in derselben Lösung enthaltenen Stoffen. In der qualitativen Analyse aber dient diese Operation besonders häufig zur Erkennung von Körpern an der Farbe, überhaupt den Eigenschaften und dem Verhalten derselben, wenn sie isolirt oder in einer Verbindung niedergeschlagen werden. — Der feste Körper, welcher sich bei einer Fällung abscheidet, heisst **Präcipitat** oder **Niederschlag**, die Substanz, welche die Abscheidung unmittelbar veranlasst, das **Fällungsmittel**. Die Niederschläge wer-

den je nach ihrer Beschaffenheit zu näherer Bezeichnung verschieden benannt; so unterscheidet man krystallinische, pulverige, flockige, käsige, gelatinöse Niederschläge u. s. w. Sind Niederschläge so fein zertheilt und so gering, dass ihre Theilchen nicht deutlich unterschieden werden können und die Flüssigkeiten, in welchen sie suspendirt sind, nur unklar erscheinen, so bedient man sich der Ausdrücke Trübung, getrübt. — Die Abscheidung flockiger Niederschläge wird in der Regel durch starkes Schütteln, die Ausscheidung krystallinischer durch Umrühren und Reiben der von der Flüssigkeit benetzten Gefässwände mit einem Glasstabe, die Abscheidung der meisten Niederschläge endlich durch Erwärmen begünstigt. Je nach Umständen nimmt man daher Fällungen bald in Proberöhrchen, bald in Kolben, bald in Bechergläsern vor.

---

Zur mechanischen Trennung einer Flüssigkeit von einem darin suspendirten Körper wendet man bei der Analyse je nach den Umständen zwei verschiedene Operationen an, die Filtration und die Decantation.

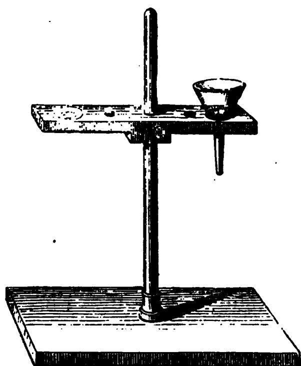
## §. 5.

### 4. Die Filtration.

Man erreicht durch diese Operation den eben angeführten Zweck, indem man die Flüssigkeit, welche von den darin schwimmenden festen Körpertheilchen getrennt werden soll, sammt diesen auf einen Seihapparat giesst, und zwar in der Regel auf ein in einen Trichter zweckmässig gelegtes ungeleimtes Papier (Filtrum), da ein solches die Flüssigkeit leicht durchsickern lässt, die festen Theilchen aber vollständig zurückhält. Man wendet glatte und faltige Filtra an, erstere, wenn der abfiltrirte feste Körper benutzt werden soll, letztere, wenn es nur darauf ankommt, die durchlaufende Flüssigkeit (das Filtrat) klar zu erhalten. Die glatten Filtra erhält man durch doppeltes Zusammenfalten eines kreisrunden Papiers, so dass die Falten rechte Winkel bilden. Die Anfertigung der faltigen lässt sich besser zeigen als beschreiben. Wenn der Inhalt des Filters ausgewaschen werden soll, dürfen die Filtra nicht über den Rand des Trichters hervorragen. — In den meisten Fällen ist es vortheilhaft, das Filtrum vor dem Aufgiessen anzufeuchten, weil das Filtriren alsdann nicht nur schneller von Statten geht, sondern auch von dem abzufiltrirenden Körper weniger leicht etwas durch die Poren gerissen wird. Das Papier, welches man zum Filtriren wählt, muss möglichst frei von unorganischen Bestandtheilen, besonders von solchen, welche durch Säuren gelöst werden (Eisenoxyd, Kalk etc.) sein. Da von den käuflichen Filtrirpapieren fast nur das sogenannte schwedische diesen Anforderungen entspricht, so muss man, sofern man nicht solches oder sonst geeignetes besitzt, gewöhnliches Filtrirpapier reinigen, um es für genaue Analysen brauchbar zu machen. Es geschieht dies, indem man dasselbe, in Viertelbogen zerschnitten, in mässig dicker Schicht in

einer flachen Porzellanschale mit einer Mischung von etwa 9 Theilen Wasser und 1 Theil Salzsäure übergiesst und damit einige Stunden lang in gelinder Wärme digeriren lässt. Man giesst alsdann die Säure ab, wäscht das Papier durch häufig wiederholtes Aufgiessen von Wasser (zuletzt von destillirtem) aus, bis Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird, lässt abtropfen, legt alsdann die ganze Schicht vorsichtig auf ein Buch Löschpapier, bis sich die einzelnen Blätter unbeschädigt abziehen lassen und trocknet diese endlich, indem man sie an einem staubfreien Orte über ausgespannte Fäden hängt. — Ausser von seiner Reinheit, hängt die Güte des Filtrirpapiers davon ab, dass es Flüssigkeiten rasch durchlaufen lässt, darin suspendirte Niederschläge aber, und zwar auch die feinpulverigen (schwefelsauren Baryt, oxalsauren Kalk), vollständig zurückhält. Vermag man kein Papier zu erhalten, welches in dieser Beziehung genügt, so ist es zweckmässig, zwei Sorten vorräthig zu halten, ein dichteres zum Abscheiden sehr feiner Niederschläge und ein poröseres zum schnellen Abfiltriren gröberer Theilchen.

Fig. 1.



Die Trichter müssen von Glas oder Porzellan sein (§. 14. 10.); sie werden am besten auf ein Filtrirgestell gesetzt, welches denselben eine feste Lage sichert. Für die kleineren Filtrationen, wie sie bei qualitativen Analysen vorzukommen pflegen, ist folgende Form und Einrichtung der Gestelle zu empfehlen. (Fig. 1.)

## §. 6.

### 5. Die Decantation oder das Abgiessen.

Man bedient sich dieser Operation häufig statt des Filtrirens, wenn die abzuscheidenden festen Theilchen ein bedeutend grösseres specifisches Gewicht als die Flüssigkeit, von der sie zu trennen sind, haben. Sie sinken alsdann schnell unter und setzen sich auf dem Boden ab, so dass man die überstehende Flüssigkeit entweder durch Neigen des Gefässes abgiessen oder mittelst eines Hebers oder einer Pipette abnehmen kann.

---

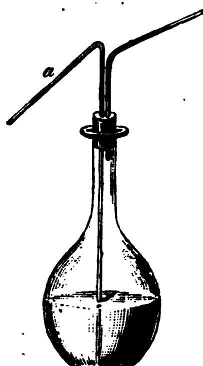
Ist bei dem Filtriren oder Decantiren das Gewinnen des festen Körpers Zweck, so muss derselbe durch wiederholtes Waschen von der ihm noch anhängenden Flüssigkeit befreit werden. Diese Operation heisst Aussüssen oder Auswaschen. — Zum Aussüssen eines auf einem Filtrum gesammelten Niederschlages bedient man sich meistens der Spritzflasche, eines Glasgefässes, welches mit einem Korke, in den eine kleine, nach aussen in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre gepasst ist, ver-

stopft wird (Fig. 2). Bläst man durch die Röhre *a* Luft in die Flasche und dreht letztere, wenn die Luft hinlänglich comprimirt ist, um, so dass die innere Oeffnung der Glasröhre unter Wasser kommt, so wird ein feiner Wasserstrahl mit einer gewissen Heftigkeit herausgetrieben. Ein solcher Strahl ist alsdann zum Abspülen eines Niederschlages besonders geeignet. Eine Spritzflasche von anderer Construction ist in Fig. 3 dar-

Fig. 2.




Fig. 3.




gestellt. Sie wird namentlich dann gebraucht, wenn ein Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen werden soll, und gewährt ausserdem den Vortheil, dass man damit einen ununterbrochenen Strahl hervorzubringen im Stande ist. Die Zeichnung bedarf keiner weiteren Erklärung. Die Röhre *a* ist vorn in eine feine Spitze ausgezogen.

---

Der Operationen, durch welche man flüchtige Substanzen von minder oder nicht flüchtigen trennt, hat man vier, das Abdampfen, die Destillation, das Glühen und die Sublimation. Von diesen beziehen sich die ersten beiden stets auf Flüssigkeiten, die zwei anderen auf feste Körper.

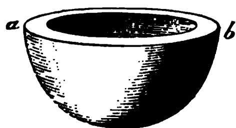
## §. 7.

### 6. Das Abdampfen.

Es ist eine der am häufigsten in Anwendung kommenden Operationen. Man stellt sie immer an, wenn man eine flüchtige Flüssigkeit von einem anderen minder oder nicht flüchtigen Körper, gleichgültig ob dieser flüssig oder fest ist, trennen will, im Falle bei dieser Trennung nur dieser zurückbleibende Körper gewonnen werden, der sich verflüchtigende aber unberücksichtigt bleiben soll; — also zum Beispiel, um der Lösung eines Salzes einen Theil des Wassers zu entziehen, damit das Salz krystallisire, — oder wenn man aus der Lösung eines nicht krystallisirbaren Körpers alles Wasser entfernen will; um denselben in trockner Form

zu haben u. s. w. In beiden Fällen giebt man das sich verflüchtigende Wasser verloren und will nur im ersten Falle eine concentrirtere Flüssigkeit, im letzteren einen trocknen Körper gewinnen. Man erreicht diese Zwecke stets dadurch, dass man die zu entfernende Flüssigkeit in Gasform bringt, also in den gewöhnlichen Fällen durch Erhitzen derselben; zuweilen auch, indem man die Flüssigkeit längere Zeit mit der Atmosphäre, oder mit einer durch hygroskopische Substanzen (Schwefelsäurehydrat, Chlorcalcium etc.) stets trocken erhaltenen, abgeschlossenen Luft in Berührung lässt; oder endlich in manchen Fällen, indem man die Flüssigkeit bei gleichzeitiger Anwendung hygroskopischer Substanzen in einen luftverdünnten Raum bringt. — Da bei qualitativen Analysen vor Allem jede Verunreinigung zu vermeiden ist, und eine solche um so eher stattfindet, je länger sich die Operation hinzieht, so dampft man in der Regel am besten ziemlich rasch, direct über der Weingeist- oder Gasflamme in Porzellan- oder Platinschalen an einem abgeschlossenen, staubfreien Orte ab. Steht ein solcher nicht zu Gebot, so muss man zu dem ungleich misslicheren Mittel, die Schale zu bedecken, seine Zuflucht nehmen. Es kann dies zweckmässig mittelst eines grossen Glastrichters geschehen, den man in einen Retortenhalter so einklemmt, dass zwischen seinen Rändern und denen der Schale genügender Platz bleibt. Man giebt dem Trichter eine etwas schräge Lage, damit die herabfliessenden Tropfen in einem Glase aufgefangen werden können. Will man die Schale mit Papier bedecken, so muss dasselbe eben so rein sein, wie zum Filtriren, indem sonst durch die Dämpfe (namentlich wenn sie sauer sind) Eisenoxyd, Kalk etc. aufgelöst und durch die herabfallenden Tropfen in die Flüssigkeit übergeführt werden. — Dass diese Vorsichtsmassregeln nur bei feineren Untersuchungen erforderlich sind, liegt auf der Hand.

Fig. 4.




Grössere Quantitäten von Flüssigkeiten werden zweckmässig in schiefstehenden, mit einer Kappe von reinem Filtrirpapier bedeckten Glaskolben über Kohlenfeuer oder auch in Retorten abgedampft. — Muss das Abdampfen bei 100° vorgenommen werden, so bedient man sich, sofern kein geeigneter Dampfapparat zu Gebote steht, des in Fig. 4 abgebildeten Wasserbades.

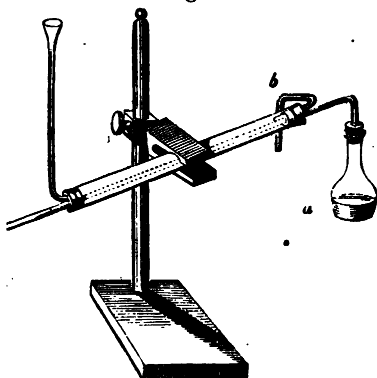
## §. 8.

### 7. Die Destillation.

Sie hat die Trennung einer flüchtigen Flüssigkeit von einem weniger oder nicht flüchtigen festen oder flüssigen Körper zum Zweck, wenn dabei die sich verflüchtigende Flüssigkeit wieder gewonnen werden soll. Um diesen Zweck zu erreichen, muss man Sorge tragen, dass die Flüssigkeit aus der Dampfform, in welcher sie entfernt wurde, wieder in die tropfbar flüssige Form zurückgeführt werde. Bei einem Destillationsapparate sind also jederzeit drei Theile zu unterscheiden, gleichgültig,

ɔ dieselben getrennt werden können, oder nicht: nämlich erstens ein Gefäss, in welchem die zu destillirende Flüssigkeit erhitzt, also in Dampfform übergeführt wird, — zweitens eine Vorrichtung, in der die Dämpfe abgekühlt, also wieder in die tropfbar flüssige Form zurückgeführt werden, — und drittens eins, in welchem die durch Abkühlung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit (das Destillat) sich ansammelt. Im Grossen bedient man sich metallener Apparate (kupferner Destillirblasen mit Helm und Kühlröhren von Zinn) oder auch grosser Glasretorten; bei analytischen Arbeiten dagegen wen-

Fig. 5.




ɔt man meist einen Apparat an, wie ihn die Fig. 5 zeigt.

§. 9.

## 8. Das Glühen.

Was das Abdampfen für Flüssigkeiten ist, ist das Glühen gewisserassen für feste Körper. Es hat nämlich ebenfalls, wenigstens im urchschnitt, die Trennung eines flüchtigen Körpers von einem weniger ichtigen oder feuerbeständigen zum Zweck, wenn dabei nur der zurück.eibende beachtet wird. Das Glühen setzt immer die Anwendung einer ɔhen Temperatur voraus, wodurch es sich vom Trocknen unterscheidet. er Zustand, welchen der verflüchtigte Körper beim Erkalten annimmt, ɔ er also gasförmig bleibt, wie wenn man kohlensauren Kalk glüht, ob : flüssig wird, wie wenn man Kalkhydrat erhitzt, oder fest, wie beim lühen einer Salmiak enthaltenden Mischung, ist für die Benennung der peration gleichgültig.

Der bereits genannte Zweck des Glühens ist der gewöhnliche. Zueilen glüht man jedoch auch Substanzen, nur um ihren Zustand zu verɪdern, ohne dass sich dabei etwas verflüchtigt, z. B. bei der Ueberführɪng des Chromoxyds in die sogenannte unlösliche Modification u. s. w.

Die Gefässe, deren man sich zum Glühen bedient, sind die Tiegel. ʼährend man nun im Grossen hessische oder Graphyttiegel anwendet, elche zwischen Kohlen erhitzt werden, wählt man zu analytischen Verɪchen, je nach den Substanzen, kleinere Tiegel oder auch Schälchen von orzellan, Platin oder Silber und erhitzt dieselben über der Berzelius'-:hen Spirituslampe oder über einer ähnlich construirten Gaslampe.

§. 10.

## 9. Die Sublimation.

Verwandelt man feste Körper durch Erhitzen in Dämpfe und ver-

dichtet diese wieder durch Abkühlung, so heisst diese Operation Sublimation; der verflüchtigte, wieder verdichtete Körper aber ein Sublimat. Die Sublimation ist daher eine Destillation fester Körper. Man wendet dieselbe meist zur Trennung verschieden flüchtiger Substanzen an. In der Analyse ist sie zur Erkennung mehrerer Körper, z. B. des Arsens, von grösster Wichtigkeit. Die Sublimirgefässe sind, je nach der Flüchtigkeit der Substanz, von sehr mannichfacher Gestalt. Sublimationen behufs der Analyse nimmt man in der Regel nur in zugeschmolzenen Glasröhren vor.

## §. 11.

### 10. Das Schmelzen und Aufschliessen.

Man bezeichnet mit Schmelzen das Ueberführen eines festen Körpers in flüssige Form durch Hitze, und bezweckt mit dieser Operation im Durchschnitt die Vereinigung oder Zersetzung von Körpern. Verändert oder zersetzt man in Wasser und Säuren unlösliche oder schwerlösliche Körper durch Zusammenschmelzen mit anderen in der Art, dass dieselben, oder die neu entstandenen Verbindungen, nachher durch Wasser oder Säuren in Auflösung gebracht werden können, so heisst die Operation Aufschliessen. Das Schmelzen und Aufschliessen geschieht bei Analysen, je nach Umständen, in Porzellan-, Silber- oder Platin-Tiegeln, welche in ein auf dem Glühring der Berzelius'schen Weingeistlampe ruhendes oder daran befestigtes Dreieck von mässig starkem Platindraht gesetzt werden. — Dreiecke aus dickem Eisendraht, namentlich wenn sie auch noch auf den dickeren messingenen Kochring der Lampe gelegt werden, gestatten, wegen der bedeutenden Wärmeableitung, die Hervorbringung sehr hoher Temperaturen nicht.

Die Körper, zu deren Analyse man das Aufschliessen vorzugsweise nöthig hat, sind die schwefelsauren alkalischen Erden und viele kieselsaure Verbindungen. Das gewöhnlichste Aufschliessungsmittel ist kohlensaures Natron oder kohlensaures Kali, besser ein Gemenge beider zu gleichen Atomgewichten, siehe §. 74. In gewissen Fällen wird statt der kohlensauren Alkalien Barythydrat angewendet, siehe §. 75.

Das Aufschliessen mit kohlensauren Alkalien, wie auch mit Barythydrat, geschieht im Platintiegel.

Um Schaden vorzubeugen, soll hier kurz an die beim Gebrauche von Platingefässen nöthigen Vorsichtsmassregeln erinnert werden. Es dürfen nämlich in Platingefässen keine Substanzen behandelt werden, welche Chlor entwickeln; salpetersaures Kali, Aetzkali, Metalle, Schwefelmetalle und Cyanalkalimetalle dürfen nicht darin geschmolzen, leicht desoxydirbare Metalloxyde, organische Metallsalze und phosphorsaure Salze bei Gegenwart organischer Verbindungen nicht darin geglüht werden. Endlich leiden die Platintiegel, besonders in Bezug auf ihre Deckel, Noth, wenn man sie direct in starkes Kohlenfeuer setzt, weil sich alsdann durch Einwirkung der Asche leicht Kieselplatin bildet, wodurch sie

spröde und zerbrechlich werden. — Es ist sehr anzurathen, Platintiegel beim Glühen stets in Dreiecke von Platindraht zu setzen. — Unrein gewordene Platintiegel werden gereinigt, indem man saures schwefelsaures Kali darin schmilzt und dieselben alsdann mit Wasser auskocht.

---

Als eine mit dem Schmelzen verwandte Operation ist noch die folgende zu nennen.

§. 12.

11. Die Verpuffung.

Man versteht darunter im weiteren Sinne jede, gleichgültig durch welche Ursache herbeigeführte, mit Knall oder Geräusch verbundene Zersetzung. Im engeren Sinne meint man damit die Oxydation eines Körpers auf trocknem Wege und zwar durch den Sauerstoff einer beigemengten Substanz, gewöhnlich eines salpetersauren oder chlorsauren Salzes, und verbindet hiermit den Begriff eines plötzlichen und heftigen, mit lebhafter Feuererscheinung und Geräusch oder Knall verbundenen Verbrennens.

Eine Verpuffung hat entweder die Gewinnung des zu erhaltenden Oxyds zum Zwecke, — so verpufft man Schwefelarsen mit Salpeter, um arsensaures Kali zu bekommen, — oder sie dient uns als Mittel, die Gegenwart oder Abwesenheit eines Körpers zu beweisen, — so kann man Salze auf Salpetersäure oder Chlorsäure prüfen, indem man beobachtet, ob sie beim Zusammenschmelzen mit Cyankalium verpuffen etc. — Zur Erreichung der erstern Absicht trägt man das völlig trockne Gemenge der Substanz und des Verpuffungsmittels portionenweise in einen glühenden Tiegel; — Prüfungen letzterer Art stellt man immer nur mit kleinen Quantitäten, am besten auf einem dünnen Platinblech oder in einem kleinen Löffelchen, an.

§. 13.

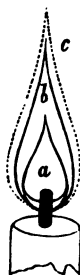
12. Die Anwendung des Löthrohrs.

Diese Operation gehört nur der analytischen Chemie an und ist für dieselbe von äusserster Wichtigkeit. Wir haben zuerst die dazu nöthigen Apparate, sodann die Art ihrer Anwendung und endlich den Erfolg des Löthrohrblasens in's Auge zu fassen.

Das Löthrohr ist ein kleines, gewöhnlich aus Messing gefertigtes Instrument. Es wurde zuerst von den Metallarbeitern zum Löthen gebraucht und hat daher seinen Namen. Man unterscheidet daran drei Theile: erstens eine Röhre, durch welche man mit dem Munde Luft einbläst; zweitens ein kleines Gefäss, in welches diese Röhre luftdicht eingedreht ist (es dient zum Ansammeln der mitgerissenen Feuchtigkeit); und drittens eine ebenfalls in dieses Gefäss eingepasste kleinere Röhre, welche mit der grössern einen rechten Winkel bildet und am vordern Ende eine sehr feine Oeffnung hat (§. 14. 3.). Das Löthrohr dient dazu, einen fortdauernden feinen Luftstrom in eine Kerzen- oder Lampenflamme zu führen. Brennt eine solche unter gewöhnlichen Umständen, so sehen

wir daran (Fig. 6) drei Theile, nämlich erstens einen dunklen Kern *a* in der Mitte, zweitens einen ihn umgebenden leuchtenden Theil *b*, und drittens einen nur schwach leuchtenden, die ganze Flamme umschliessenden Mantel *c*. Den dunklen Kern bilden die durch die Hitze aus dem Oel oder Fett entwickelten Gasarten, welche aus Mangel an Sauerstoff nicht verbrennen können. In der leuchtenden Sphäre kommen diese Gasarten mit einer zu ihrem vollständigen Verbrennen unzureichenden Menge Luft in Berührung. Es verbrennt daher hauptsächlich der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffgase, während der Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden wird und das Leuchten dieses Flammentheils bedingt. In dem äussern Mantel endlich ist der Zutritt der Luft nicht mehr beschränkt, alle noch unverbrannten Stoffe verbrennen daselbst. Dieser Theil der Flamme ist der heisseste. Bringt man daher oxydable Körper in denselben, so oxydiren sie sich möglichst schnell, denn die Bedingungen dazu, hohe Temperatur und unbeschränkter Sauerstoffzutritt, sind gegeben. Es heisst daher dieser Theil der Flamme die Oxydationsflamme. Bringt man aber oxydirte Körper, welche Neigung haben ihren Sauerstoff abzugeben, in den leuchtenden Theil der Flamme, so findet das Entgegengesetzte statt, das heisst, die Körper verlieren ihren Sauerstoff, er wird denselben von dem in dieser Sphäre befindlichen Kohlenstoff und dem noch unverbrannten Kohlenwasserstoff entzogen, sie werden reducirt. Der leuchtende Theil der Flamme heisst deshalb die Reductionsflamme.

Fig. 6.




Führt man nun in eine Flamme von der Seite einen feinen Luftstrom, so hat man nicht nur aussen um die Flamme, sondern auch innen in derselben Sauerstoff; es findet also hier und dort ein Verbrennen statt. Die eingeblasene Luft strömt aber mit einer gewissen Heftigkeit in die Flamme, sie reisst daher die entwickelten Gase mit sich fort, mengt sich innig mit denselben und bewirkt ihre Verbrennung erst in einer gewissen Entfernung von der Löthrohrspitze. Diese Stelle giebt sich durch ein bläuliches Licht zu erkennen. Sie ist die heisseste der ganzen Flamme, weil daselbst die Verbrennung in Folge der innigsten Mengung der Luft mit den Gasen am vollständigsten geschieht. Indem so der leuchtende Theil der Flamme auf beiden Seiten von sehr heissen Flammen umgeben ist, wird auch seine Temperatur ausserordentlich gesteigert, und diese Steigerung ist der hauptsächlichste Zweck, der durch das Löthrohr erreicht werden soll; der heisseste Punkt ist alsdann wie natürlich etwas vor der Spitze des innern Kerns. In einer solchen Reductionsflamme schmelzen nun viele Körper mit Leichtigkeit, welche in einer gewöhnlichen Flamme unverändert bleiben. Auch die Temperatur der Oxydationsflamme wird durch das Löthrohr bedeutend erhöht, indem ihre Hitze sich mehr auf einen Punkt concentrirt.

Zur Erzeugung der Flamme genügt in den meisten Fällen eine Weingeistlampe. Bei Reductionsversuchen jedoch und wenn es sich um Hervorbringung sehr hoher Hitzgrade handelt, ist eine Oellampe oder eine starke Wachskerze nothwendig.

Das Blasen geschieht nur mit den Wangenmuskeln und nicht mit der Lunge. Man erlernt es leicht, wenn man sich eine Zeit lang übt, mit aufgeblasenen Backen ruhig zu athmen. Hat man es dahin gebracht, dass man auf diese Art ruhig fortathmen kann, auch wenn man das Löthrohr zwischen den Lippen hält, so bedarf es nur noch der Uebung, um ununterbrochen eine richtige und stete Flamme hervorzubringen.

Die Unterlagen, auf welchen man die zu untersuchenden Körper der Löthrohrflamme aussetzt, sind in der Regel entweder Holzkohle, Platindraht oder Platinblech. Bei Auswahl der Kohlen für Löthrohrversuche hat man darauf zu sehen, dass sie gut ausgebrannt sind, weil sie sonst spritzen und die Probe wegschleudern, siehe §. 78. Die zu prüfenden Substanzen bringt man in kleine konische Grübchen, welche man mit einem Messerchen oder mit einer kleinen Blechröhre in die Kohle gräbt. Im Durchschnitt bedient man sich der Kohle als Unterlage, wenn man ein Metalloxyd reduciren oder einen Körper auf seine Schmelzbarkeit prüfen will. Sind Metalle in der Hitze der Reductionsflamme flüchtig, so verdampfen sie während der Reduction ganz oder theilweise. Die Metalldämpfe aber verbrennen beim Durchgang durch die äussere Flamme wieder zu Oxyd, und dieses legt sich als ein Anflug an die Kohle rings um die Probe an. Solche Anflüge heissen Beschläge. Viele derselben haben eigenthümliche Farbe, so dass daran die Metalle erkannt werden können. — Den Platindraht, wie auch das Platinblech, wählt man ziemlich dünn (siehe §. 14. 5 und 6). Man bedient sich des Platindrahts in der Regel, wenn man Körper mit Flussmitteln (siehe unten §. 81 u. 82) behandelt, um aus der Farbe, überhaupt den Eigenschaften der entstehenden Perlen auf die Natur der Substanzen zu schliessen.

Die Löthrohrflamme ist bei chemischen Untersuchungen besonders deswegen sehr geschätzt, weil ihre Wirkungen augenblicklich zu Resultaten führen. Diese Resultate sind von zweierlei Art. Entweder nämlich lernen wir nur die allgemeinen Eigenschaften des Körpers kennen, wodurch uns also bloss ein Schluss auf die Classe, in die er zu rechnen, gestattet wird, das heisst wir erfahren, ob er feuerbeständig, flüchtig, schmelzbar ist u. s. w.; oder wir sehen an den eintretenden Erscheinungen sogleich, mit welchem speciellen Körper wir zu thun haben. Welcher Art diese Erscheinungen sind, werden wir zu betrachten Gelegenheit haben, wenn wir an das Verhalten der einzelnen Körper zu Reagentien kommen.

# Anhang zum ersten Abschnitt.

## §. 14.

### Apparate und Geräthschaften.

Da es Vielen, welche sich mit chemischen Analysen zu beschäftigen anfangen, schwer fallen dürfte, bei der Auswahl der dazu nöthigen Apparate und Geräthschaften sogleich die zweckmässigsten von den minder geeigneten, die nothwendigen von den entbehrlichen zu unterscheiden, so füge ich hier ein Verzeichniss bei, welches die zur Ausführung einfacher Untersuchungen wirklich erforderlichen Apparate in kurzer Zusammenstellung enthält, wobei ich zugleich Gelegenheit nehme, auf Einiges aufmerksam zu machen, was beim Einkauf oder der Anfertigung derselben besonders in's Auge zu fassen ist.

1. Eine Berzelius'sche Weingeistlampe. Bei einer solchen ist wohl zu berücksichtigen, dass der Weingeistbehälter nur durch eine enge Röhre mit dem Behälter des Dochtes in Verbindung stehen, nicht aber geradezu in denselben übergehen darf, weil sonst beim Anzünden sehr häufig äusserst unangenehme Explosionen eintreten. — Ausserdem muss beachtet werden, dass der Schornstein nicht zu eng sei und der Stöpsel auf der Oeffnung, durch welche man den Weingeist eingiesst, nicht luftdicht schliesse. — Man wähle eine Lampe, welche an einem Stativ herauf und herab geschoben werden kann. An demselben Stativ befinde sich ausserdem ein beweglicher Ring von Messing (Kochring) zum Aufsetzen von Schalen und Kolben, und ein zweiter von mässig starkem Eisendraht (Glühring), der den Drahtdreiecken als Unterlage dient, in welche man die Tiegel beim Glühen hängt. — Glasgefässe, namentlich Bechergläser, welche über der Lampe erhitzt werden sollen, stellt man zweckmässig auf ein rundes Stück eines aus feinem Eisendraht bestehenden Netzes, wie es zur Darstellung mittelfeiner Siebe dient.
2. Eine gläserne Weingeistlampe mit übergreifendem, gut eingeriebenem Glasdeckel und messingener Dochthülse.
3. Ein Löthrohr (vergl. §. 13). Man wähle ein messingenes oder neusilbernes mit einer passenden Mundspitze von Horn oder Bein. Das grosse Rohr kann je nach der Sehweite eine Länge von etwa 7 Zoll haben, das kleine sei etwa 2 Zoll lang. Beide müssen luftdicht in den zum Absetzen der Feuchtigkeit bestimmten nicht zu engen Behälter eingerieben sein. Es ist gut, wenn man zwei kleine Röhren hat, eine mit engerer, die andere mit etwas weiterer Oeffnung, welche man alsdann, je nach Bedarf, in den Behälter einschiebt. An diesen Röhrchen sind meistens vorn nur kleine durchbohrte Platinplättchen eingesetzt, zweckmässiger und haltbarer sind die Spitzen, über welche kleine fein durchbohrte Platinhüllen gestülpt

sind. Werden diese Hüllchen mit der Zeit verstopft, so bedarf es meistens nur eines Ausglühens derselben vor dem Löthrohr, um sie wieder zu öffnen.

4. Ein Platintiegel. Man wähle einen, der etwa $^1/_2$ Loth Wasser fasst, dessen Deckel die Form eines flachen Schälchens hat und der im Verhältniss zur Breite nicht zu tief ist.
5. Platinblech. Man nimmt es nicht zu dünn, möglichst glatt und blank, von etwa 2 Zoll Länge und 1 Zoll Breite.
6. Platindraht. Man wählt welchen von der Stärke dünner Claviersaiten, schneidet ihn in 3 bis 4 Zoll lange Stückchen, deren jedes an beiden Enden zu einem kleinen Oehr umgebogen wird. Mit 3 oder 4 solcher Drähtchen hat man hinlänglich genug. Sie werden zweckmässig in einem Gläschen mit Wasser aufbewahrt. Man hat sie alsdann immer rein, da die meisten Perlen bei längerer Berührung mit dem Wasser aufweichen und sich lösen.
7. Ein Gestell mit 12—20 Probecylindern. Diese seien 6 bis 8 Zoll lang, theils weiter, theils enger. Alle müssen aus dünnem weissem Glase gefertigt und so gut abgekühlt sein, dass sie nicht springen, wenn siedendes Wasser hineingegossen wird. Sie müssen ferner einen etwas umgebogenen, ganz runden Rand und keine Schnauze haben, da solche Ausgüsse gar keinen Nutzen gewähren und ein festes Zustopfen, sowie gründliches Schütteln sehr erschweren.
8. Einige Bechergläser und Kölbchen, ziemlich dünn im Glas und gut abgekühlt.
9. Einige Porzellanschälchen und verschiedene kleine Porzellantiegel. Die aus der königlichen Porzellanfabrik in Berlin lassen, was geeignete Form und Dauerhaftigkeit anbetrifft, nichts zu wünschen übrig.
10. Einige Glastrichter von verschiedener Grösse. Sie müssen in einem Winkel von 60° geneigt sein und nicht allmälig in die Röhre verlaufen, sondern in einem bestimmten Winkel in dieselbe übergehen.
11. Eine Spritzflasche. Siehe oben §. 6. Sie halte etwa 12 bis 16 Unzen Wasser.
12. Einige Glasstäbchen und verschiedene Glasröhren. Letztere werden über der Berzelius'schen Lampe gebogen, ausgezogen u. s. w., erstere an den Enden vor dem Löthrohre rund geschmolzen.
13. Eine Auswahl Uhrgläser.
14. Eine kleine Reibschale von Achat.
15. Einige eiserne Löffelchen. Sie können den Umfang eines Groschenstückes haben und lassen sich sehr einfach aus Eisenblech machen. Das Stielchen wird mit dem Löffelchen aus einem Stücke gefertigt.
16. Eine 4 bis 5 Zoll lange Pincette von Stahl oder Messing.
17. Ein hölzernes Filtrirgestell §. 5.

18. Ein Dreifuss von dünnem Eisen zum Aufsetzen der Schalen etc., welche man über der kleinen Weingeistlampe erhitzen will.

---

## Zweiter Abschnitt.

# Die Reagentien.

### §. 15.

Bei Zerlegung und Vereinigung von Körpern können, wie bekannt, mannichfache Erscheinungen eintreten. Bald ändert eine Flüssigkeit ihre Farbe, bald entsteht ein Niederschlag, bald ein Aufbrausen, bald eine Verpuffung u. s. w. — Sind nun solche Ercheinungen sehr auffallend und begleiten sie nur das Aufeinanderwirken zweier bestimmter Körper, so ist es klar, dass man durch den einen dieser Körper immer die Gegenwart des andern darthun kann. Wenn man z. B. weiss, dass beim Zusammenkommen von Baryt mit Schwefelsäure ein weisser Niederschlag von ganz bestimmten Eigenschaften entsteht, so ist es begreiflich, dass, wenn man durch Zusatz von Baryt zu irgend einer Flüssigkeit einen Niederschlag von demselben Verhalten bekommt, der Schluss nahe liegt, diese Flüssigkeit enthalte Schwefelsäure.

Die Körper nun, welche die Gegenwart anderer durch irgend auffallende Erscheinungen anzeigen, nennt man, in Betracht ihrer wechselseitigen Einwirkung, gegenwirkende Mittel, Reagentien.

Je nach dem Zwecke, den man durch die Anwendung der Reagentien erreicht, unterscheidet man allgemeine und besondere Reagentien. Unter den ersteren versteht man diejenigen, welche dazu dienen, die Classe oder Gruppe auszumitteln, zu welcher der zu untersuchende Körper zu rechnen ist, besondere aber nennt man solche, welche uns auf einzelne bestimmte Körper hinweisen. Dass die Grenze zwischen diesen beiden Abtheilungen durchaus nicht scharf gezogen werden kann, thut dieser Eintheilung keinen Eintrag, sie soll ja nur darauf hinführen, dass wir uns über die Absicht, in welcher wir mit einem Reagens operiren, ob also eine Gruppe oder ein einzelner Körper charakterisirt werden soll, jedesmal deutliche Rechenschaft geben.

Der Werth der Reagentien ist von zwei Umständen abhängig, nämlich erstens davon, ob sie charakteristisch, und zweitens davon, ob sie empfindlich sind. Charakteristisch ist ein Reagens, wenn die Veränderung, die es bei Gegenwart des Körpers, zu dessen Entdeckung es dienen soll, hervorbringt, so ausgezeichnet ist, dass sie keinen Fehlschluss zulässt. Eisen ist also ein charakteristisches Reagens für Kupfer, Zinnchlorür für Quecksilber, weil die dadurch hervorgebrachten Erscheinungen,

die Ausscheidung des metallischen Kupfers und der Quecksilberkügelchen, keine Verwechselung möglich machen. Empfindlich ist ein Reagens, wenn seine Wirkung noch deutlich ist, auch wenn nur eine höchst geringe Menge des zu bestimmenden Körpers zugegen ist, z. B. Stärkemehl auf Jod.

Sehr viele Reagentien sind zugleich charakteristisch und empfindlich, z. B. Chlorgold auf Zinnoxydul, Ferrocyankalium auf Eisenoxyd und Kupferoxyd u. s. w. —

Dass die Reagentien, wenn ihre Aussagen zuverlässig sein sollen, in der Regel unbedingt chemisch rein sein müssen, das heisst, dass ausser den Bestandtheilen, welche wir als ihre wesentlichen kennen, keine uns unbekannten Körper darin enthalten sein dürfen, bedarf kaum der Erwähnung. Es geht daraus die Regel hervor, dass man ein Reagens, sei es, dass man es selbst dargestellt, sei es, dass man es käuflich bezogen habe, einer sorgfältigen Prüfung unterwerfen muss, bevor man sich seiner zur Untersuchung bedient. So leicht nun auch die Nothwendigkeit der Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit eingesehen wird, so häufig wird dieselbe zum grossen Nachtheil der Resultate unterlassen. Wie oft wird z. B. Thonerde gefunden, weil die Kalilauge solche enthält, Eisen, weil der Salmiak eisenhaltig ist u. s. w. — Dass bei der nachfolgenden Anleitung zur Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit nur auf die Stoffe Rücksicht genommen werden konnte, mit welchen sie in Folge ihrer Bereitungsart leicht verunreinigt sind, nicht aber auf ganz zufällige, versteht sich von selbst. —

Das Verfehlen des gehörigen Maasses, der richtigen Quantität beim Zusatz eines Reagens zu einem zu prüfenden Körper ist eine der gewöhnlichsten Fehlerquellen bei qualitativen Analysen. Ausdrücke, wie ein Zusatz im Ueberschuss, Uebersättigen u. a. m., verleiten den Anfänger oft zu der Meinung, man könne von dem Reagens gar nicht zu viel zusetzen, und damit sie nur keine zu geringe Menge nehmen, giessen Manche, um einige Tropfen einer alkalischen Flüssigkeit zu übersättigen, ein Proberöhrchen voll Säure zu, während doch jeder Tropfen der Säure, welcher zugesetzt wird, nachdem einmal der Neutralitätspunkt erreicht ist, schon als ein Säureüberschuss angesehen werden muss. Ebenso wie nun ein zu reichlicher, so muss auch ein zu geringer Zusatz vermieden werden, indem bei unzureichender Menge eines Reagens oft ganz andere Erscheinungen eintreten, als bei einem Ueberschuss desselben. So wird z. B. Quecksilberchlorid von wenig Schwefelwasserstoff weiss, von überschüssigem aber schwarz gefällt. Als Erfahrungssatz jedoch kann aufgestellt werden, dass sich Anfänger ihre Arbeiten gewöhnlich dadurch erschweren und unsicher machen, dass sie zu reichliche Mengen von den Reagentien zusetzen. Der Grund, warum dadurch die Untersuchung an Sicherheit verliert, liegt am Tage, wenn man sich erinnert, dass die durch Reagentien bewirkten Veränderungen alle nur bis zu einer gewissen Grenze bemerkbar sind, dass sie also um so weniger in's Auge fallen, um so leich-

ter übersehen werden, je mehr man sich dieser Grenze durch Verdünnung der Flüssigkeit nähert.

In Betreff der Vermeidung dieser besprochenen Fehlerquelle lassen sich durchaus keine bestimmten Gesetze aufstellen, wohl aber ein allgemeines, und dieses reicht auch hin, in allen, wenigstens in den meisten Fällen stets das richtige Maass zu treffen. Es besteht einfach darin, dass man jedesmal vor dem Zusatz eines Reagens klar überdenkt, in welcher Absicht man es anwendet, welche Erscheinung man dadurch hervorrufen will.

Je nachdem man den zum Einwirken der Reagentien nothwendigen flüssigen Zustand durch Hitze, oder durch nasse Lösungsmittel herstellt, unterscheidet man Reagentien auf trocknem und Reagentien auf nassem Wege. Der Uebersicht wegen bringen wir diese Hauptgruppen in folgende Unterabtheilungen.

A. Reagentien auf nassem Wege.
- I. Allgemeine Reagentien.
  - a. Solche, welche vorzugsweise als einfache Lösungsmittel gebraucht werden.
  - b. Solche, welche hauptsächlich als chemische Lösungsmittel Anwendung finden.
  - c. Solche, welche besonders zur Abscheidung oder zur anderweitigen Charakterisirung von Körpergruppen dienen.
- II. Besondere Reagentien.
  - a. Solche, welche besonders zur Erkennung der einzelnen Basen dienen.
  - b. Solche, welche vorzugsweise zur Auffindung der einzelnen Säuren in Anwendung kommen.

B. Reagentien auf trocknem Wege.
- I. Aufschliessungsmittel.
- II. Löthrohrreagentien.

---

## A. Reagentien auf nassem Wege.

### I. Allgemeine Reagentien.

#### a. Solche, welche vorzugsweise als einfache Lösungsmittel gebraucht werden.

§. 16.

1. Wasser (HO).

*Bereitung.* Man destillirt Brunnenwasser aus einer kupfernen Blase mit Helm und Kühlrohr von reinem Zinn (weniger gut aus einer Glasretorte) und lässt ein Viertheil desselben zurück. — Im Freien aufge-

fangenes Regenwasser kann das destillirte Wasser in den meisten Fällen ersetzen.

*Prüfung.* Es darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Salpetersaures Silberoxyd, Chlorbaryum, oxalsaures Ammon, Schwefelammonium und Kalkwasser dürfen es nicht trüben oder färben.

*Anwendung.* Das Wasser [1]) dient uns erstens als einfaches Lösungsmittel für eine sehr grosse Anzahl von Körpern. Es findet ferner specielle Anwendung zur Zerlegung einiger neutraler Metallsalze in saure lösliche und basische unlösliche Verbindungen, insbesondere der Wismuthsalze und des Chlorantimons.

## §. 17.

### 2. Alkohol ($C_4H_6O_2 = AeO, HO$).

*Bereitung.* Man braucht bei Analysen erstens einen Weingeist von 0,83 bis 0,84 spec. Gew., den Spiritus Vini rectificatissimus der Apotheken, und zweitens absoluten Alkohol. Den letztern erhält man durch Rectification des erstern unter Zusatz geschmolzenen Chlorcalciums, oder durch Schütteln desselben mit entwässertem Kupfervitriol, Abgiessen und Rectificiren.

*Prüfung.* Er muss sich vollständig verflüchtigen, darf, zwischen den Händen gerieben, keinen Fuselölgeruch hinterlassen und Lackmuspapier nicht röthen.

*Anwendung.* Im Alkohol sind manche Körper löslich, andere unlöslich. Er kann uns daher öfters zur Trennung der ersteren von den letzteren dienen, z. B. zur Scheidung des Chlorstrontiums vom Chlorbaryum. — Der Alkohol wird ferner zur Abscheidung in Weingeist unlöslicher Körper aus ihren wässerigen Lösungen angewendet, z. B. zur Fällung des äpfelsauren Kalks. Wir gebrauchen ihn ausserdem zur Erzeugung verschiedener Aetherarten, besonders zur Bildung des durch seinen Geruch charakterisirten Essigäthers, ferner zur Reduction einiger Körper unter Mitwirkung von Säure, so des Bleisuperoxyds, der Chromsäure etc. — Der Alkohol dient uns endlich zur Erkennung einiger Substanzen, welche die Flamme darüber angezündeten Weingeistes eigenthümlich färben, namentlich der Borsäure, des Strontians, des Natrons und des Kali's.

## §. 18.

### 3. Aether ($C_4H_5O = AeO$).

Der Aether findet in der qualitativen Analyse anorganischer Körper eine höchst beschränkte Anwendung. Er wird nämlich fast nur zur Isolirung des Broms gebraucht (144). Zu diesem Zwecke ist der käufliche officinelle Aether hinreichend rein und stark.

---

[1]) Da wir uns bei chemischen Untersuchungen nur des destillirten Wassers bedienen können, so sei hiermit erklärt, dass in dem ganzen Werkchen unter Wasser stets destillirtes Wasser zu verstehen ist.

## b. Reagentien, welche hauptsächlich als chemische Lösungsmittel Anwendung finden.

### §. 19.

#### 1. Chlorwasserstoffsäure (ClH).

*Bereitung.* Man übergiesst in einer Retorte 4 Theile Kochsalz mit einer erkalteten Mischung von 7 Theilen englischer Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser, richtet den Hals der Retorte etwas in die Höhe, erwärmt sie im Sandbade, so lange noch Gas übergeht, und leitet das sich entwickelnde mittelst einer zweischenklichen Röhre in ein beständig abzukühlendes Glas, welches 6 Theile Wasser enthält. Die Röhre lässt man, um ein Zurücksteigen zu verhüten, nur etwa eine Linie in das vorgeschlagene Wasser tauchen. Enthält die Schwefelsäure Salpetersäure, so muss das zuerst übergehende Gas, welches alsdann Chlor enthält, besonders aufgefangen werden. Nach beendigter Operation prüft man das specif. Gewicht der erhaltenen Säure und verdünnt sie mit Wasser, bis sie 1,11 bis 1,12 wiegt.

*Prüfung.* Die Salzsäure muss farblos sein und beim Verdampfen keinen Rückstand lassen. Sie darf Indigolösung beim Kochen nicht entfärben. Chlorbaryum darf in der stark verdünnten Säure weder so einen Niederschlag geben (Schwefelsäure), noch auch nach dem Kochen mit Salpetersäure (schweflige Säure). Schwefelwasserstoff muss sie unverändert lassen. Schwefelcyankalium darf die verdünnte Säure nicht röthen.

*Anwendung.* Die Salzsäure dient uns als Lösungsmittel für eine sehr grosse Anzahl von Körpern. Oxyde und Superoxyde löst sie als Chloride auf, indem im letzten Falle meistens Chlor frei wird; — Salze mit unlöslichen oder flüchtigen Säuren verwandelt sie ebenfalls in Chlormetalle unter Abscheidung der Säure, z. B. kohlensauren Kalk; — Salze mit nichtflüchtigen und löslichen Säuren löst sie scheinbar ohne Zersetzung, z. B. phosphorsauren Kalk. Bei Lösungen letzterer Art müssen wir annehmen, dass sich ein Chlormetall und ein lösliches saures Salz der andern Säure bilde, z. B. bei dem phosphorsauren Kalk: Chlorcalcium und saurer phosphorsaurer Kalk. Bei Salzen solcher Säuren jedoch, welche keine löslichen sauren Salze mit den betreffenden Basen bilden, ist diese Erklärung unstatthaft, und wir müssen alsdann annehmen, dass sich die Säure des Salzes frei in der Lösung befinde (borsaurer Kalk). — Die Salzsäure findet ausserdem specielle Anwendung zur Entdeckung und Abscheidung des Silberoxyds, Quecksilberoxyduls und Bleies (siehe unten), wie auch zur Erkennung des freien Ammons und Ammoniaks an der auf der Entstehung von Salmiak in der Luft beruhenden Nebelbildung.

## §. 20.

### 2. Salpetersäure ($NO_5$).

*Bereitung.* Man setzt zu käuflicher Salpetersäure, welche fast immer Schwefelsäure und Salzsäure enthält, salpetersaure Silberoxydlösung, so lange noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht, lässt absitzen, giesst die vollkommen klare Säure in eine Retorte, bringt etwas reinen Salpeter hinzu und destillirt bis auf einen kleinen Rest über. Das Destillat verdünnt man alsdann, wenn es nöthig, mit Wasser, bis die Säure ein specif. Gewicht von 1,2 hat.

*Prüfung.* Sie muss farblos sein, und auf einem Platinblech verdampft, keinen Rückstand lassen. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt dürfen sie nicht trüben. Vor dem Zusatz dieser Reagentien ist die Säure stark mit Wasser zu verdünnen, widrigenfalls sich salpetersaure Salze niederschlagen.

*Anwendung.* Die Salpetersäure dient erstlich als chemisches Lösungsmittel für Metalle, Oxyde, Schwefelverbindungen, Sauerstoffsalze u. s. w. Ihre Wirkung beruht bei den Metallen und Schwefelmetallen auf Oxydation dieser Körper auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs der Säure und auf nachheriger Auflösung der gebildeten Oxyde zu salpetersauren Salzen. Die meisten Oxyde werden von Salpetersäure geradezu als salpetersaure Salze gelöst, ebenso die meisten in Wasser unlöslichen Salze mit schwächeren Säuren, indem bei den letzteren die Salpetersäure die schwächere Säure austreibt. — Salze mit löslichen, nicht flüchtigen Säuren löst sie in der bei der Chlorwasserstoffsäure beschriebenen Weise. — Die Salpetersäure dient ferner als gewöhnliches Oxydationsmittel, z. B. zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd, zur Zersetzung der Jodwasserstoffsäure und Jodmetalle u. s. w.

## §. 21.

### 3. Königswasser.

*Bereitung.* Man mischt einen Theil reiner Salpetersäure mit 3 bis 4 Theilen reiner Salzsäure.

*Anwendung.* Salpetersäure und Salzsäure zerlegen sich in der Art, dass — wie Gay-Lussac gezeigt hat — meistens zwei bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindungen $NO_2Cl_2$ und $NO_2Cl$, ferner freies Chlor und Wasser entstehen. Wendet man 1 Aequivalent $NO_5$ auf 3 Aequivalente ClH an, so kann man annehmen, dass nur die Chloruntersalpetersäure ($NO_2\,Cl_2$), Chlor und Wasser entstehen ($NO_5 + 3\,ClH = NO_2\,Cl_2 + Cl + 3\,HO$). Diese Zerlegung hört auf, wenn die Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist; sie beginnt sogleich wieder, wenn dieser Sättigungszustand durch Erwärmen oder durch Zersetzung der Säure aufhört. — Durch den Gehalt an freiem Chlor, sowie auch — jedoch in völlig untergeordnetem Grade — an den genannten Säuren ist das Königswasser unser stärkstes Lösungsmittel für

Metalle, diejenigen ausgenommen, welche mit Chlor unlösliche Verbindungen bilden. Seine Hauptanwendung ist die zur Lösung des Golds und Platins, welche sowohl in Salzsäure als Salpetersäure unlöslich sind, zur Zersetzung verschiedener Schwefelmetalle, z. B. des Zinnobers u. s. w.

## §. 22.

### 4. Essigsäure ($C_4 H_3 O_3 = \overline{A}$).

Da man bei der qualitativen Analyse niemals eine sehr starke Essigsäure nöthig hat, so genügt die unter dem Namen *Acetum concentratum* im Handel vorkommende Säure, welche ein specif. Gewicht von 1,04 hat und 25 Proc. wasserfreie Essigsäure enthält.

*Prüfung.* Die Säure darf beim Verdampfen keinen Rückstand lassen und — nach dem Sättigen mit kohlensaurem Natron — nicht brenzlich riechen. — Schwefelwasserstoff, Silber- und Barytlösung dürfen die verdünnte Säure weder so, noch nach Zusatz von Ammon trüben. Indigolösung darf beim Erhitzen mit der Säure nicht entfärbt werden.

Erweist sich die Säure nicht als rein, so rectificirt man sie in einer Glasretorte unter Zusatz von etwas essigsaurem Natron, enthielt sie schweflige Säure (wird sie durch Schwefelwasserstoff weiss getrübt) nach vorhergegangener Digestion mit etwas braunem Bleisuperoxyd oder fein gepulvertem Braunstein. Man destillirt nicht völlig zur Trockne.

*Anwendung.* Die Anwendung der Essigsäure bei der qualitativen Analyse gründet sich meistens darauf, dass sie ein ungleiches Lösungsvermögen für verschiedene Substanzen hat. So wird sie z. B. zur Unterscheidung des oxalsauren Kalks vom phosphorsauren angewendet. — Die Essigsäure dient ferner zum Ansäuren von Flüssigkeiten, wenn Mineralsäuren vermieden werden sollen.

## §. 23.

### 5. Chlorammonium ($NH_4, Cl$).

*Bereitung.* Man wähle käuflichen sublimirten weissen Salmiak. Enthält er Eisen, so muss er gereinigt werden. Man setzt zu dem Behufe der Auflösung etwas Schwefelammonium zu, lässt den entstehenden Niederschlag sich absetzen, filtrirt, setzt Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, kocht einige Zeit, sättigt mit Ammon, filtrirt wenn nöthig und bringt zur Krystallisation. Einen Theil des Salzes löst man zum Gebrauche in 8 Theilen Wasser.

*Prüfung.* Auf einem Platinblech verdampft, muss die Salmiaklösung einen Rückstand hinterlassen, der sich bei weiterem Erhitzen vollständig verflüchtigt. Schwefelammonium darf sie nicht verändern. Ihre Reaction sei völlig neutral.

*Anwendung.* Der Salmiak dient hauptsächlich dazu, gewisse Oxyde, z. B. Manganoxydul, Magnesia, oder Salze, z. B. weinsteinsauren Kalk, in Auflösung zu erhalten, wenn andere Oxyde oder Salze durch Ammon oder ein anderes Reagens niedergeschlagen werden. Diese Anwendung

gründet sich auf die Neigung der Ammonsalze, mit anderen Salzen Doppelverbindungen zu bilden. Ferner dient der Salmiak zur Unterscheidung mancher im Uebrigen ähnlicher Niederschläge, z. B. der in Salmiak unlöslichen basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia von anderen Magnesianiederschlägen. Endlich wendet man ihn an zur Fällung verschiedener in Kali löslicher, in Ammon unlöslicher Körper aus ihren kalischen Lösungen, z. B. der Thonerde, des Chromoxyds. Der Salmiak setzt sich nämlich mit dem Kali um, es bildet sich Chlorkalium, Wasser und Ammon. Der Salmiak findet ferner specielle Anwendung zur Fällung des Platins als Platinsalmiak.

### c. Reagentien, welche besonders zur Abscheidung oder zur anderweitigen Charakterisirung von Körpergruppen dienen.

### §. 24.

#### 1. Reagenspapiere: α. Blaues Lackmuspapier.

*Bereitung.* Man digerirt einen Theil käuflichen Lackmus mit 6 Theilen Wasser, filtrirt, theilt die intensiv blaue Flüssigkeit in 2 Theile, sättigt in der einen Hälfte das freie Alkali, indem man wiederholt mit einem in sehr verdünnte Schwefelsäure getauchten Glasstabe umrührt, bis die Farbe eben roth erscheint, mischt die noch blaue Hälfte hinzu, giesst Alles in eine Schale und zieht Streifen feinen, ungeleimten Papiers durch die Tinctur. Zum Trocknen hängt man die Streifen an Fäden auf. Das Lackmuspapier muss gleichmässig, weder zu hell noch zu dunkel gefärbt sein.

*Anwendung.* Das Lackmuspapier dient zur Entdeckung freier Säure in einer Flüssigkeit, indem dadurch seine blaue Farbe in Roth übergeführt wird. — Dieselbe Umwandlung erleidet es übrigens auch durch die löslichen neutralen Salze der meisten schweren Metalloxyde, was wohl zu beachten ist.

#### β. Geröthetes Lackmuspapier.

*Bereitung.* Man rührt blaue Lackmustinctur wiederholt mit einem in verdünnte Schwefelsäure getauchten Glasstäbchen um, bis ihre Farbe eben deutlich roth geworden. Mit dieser Tinctur tränkt man sodann Papierstreifen. Sie müssen nach dem Trocknen deutlich roth sein.

*Anwendung.* Reine Alkalien und alkalische Erden, ebenso die Schwefelverbindungen ihrer Metalle, kohlensaure Alkalien wie auch die löslichen Salze einiger anderer schwacher Säuren, namentlich der Borsäure, stellen die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Es dient daher zur Erkennung dieser Körper im Allgemeinen.

### γ. Georginenpapier.

*Bereitung.* Die violetten Corollenblätter der Georgina purpurea kocht man mit Wasser, oder digerirt sie mit Weingeist und tränkt mit der erhaltenen Tinctur Papierstreifen. Man muss die Flüssigkeit gerade so concentrirt wählen, dass das Papier nach dem Trocknen eine schön blauviolette, nicht zu dunkle Farbe hat. Fällt es zu roth aus, so setzt man der Tinctur ein Minimum Ammon zu.

*Anwendung.* Das Georginenpapier wird von Säuren roth, von Alkalien schön grün gefärbt. Es ist daher zum Gebrauch sehr bequem, indem es sowohl das blaue, als das geröthete Lackmuspapier ersetzt. Bei guter Bereitung ist es sowohl auf Säuren, als Alkalien äusserst empfindlich. Concentrirte Lösungen ätzender Alkalien färben es gelb, indem sie den Farbestoff zerstören.

### δ. Curcumapapier.

*Bereitung.* Man digerirt und erwärmt einen Theil zerstossener Curcumawurzel mit 6 Theilen schwachen Weingeistes und tränkt mit der filtrirten Tinctur Streifen von feinem Papier. Das Curcumapapier muss nach dem Trocknen eine schön gelbe Farbe haben.

*Anwendung.* Es dient ebenso wie das rothe Lackmuspapier und das Georginenpapier zur Entdeckung freier Alkalien u. s. w., indem durch dieselben seine gelbe Farbe in eine braune umgewandelt wird. Es ist nicht so empfindlich wie die anderen Reagenspapiere, die Farbenveränderung ist aber sehr charakteristisch und kann bei manchen gefärbten Flüssigkeiten besonders gut wahrgenommen werden, daher das Curcumapapier nicht gut zu entbehren ist. Bei Prüfungen mit demselben ist zu berücksichtigen, dass auch einige Körper, welche nicht zu den oben (beim gerötheten Lackmuspapier) angeführten gehören, z. B. die Borsäure, seine gelbe Farbe etwas dunkler machen.

Alle Reagenspapiere werden in Streifchen zerschnitten und in gut verschlossenen Kästchen oder Gläsern aufbewahrt.

## §. 25.

### 2. Schwefelsäure ($SO_3$).

Man kann sich bei qualitativen Analysen meist der englischen Schwefelsäure bedienen. Enthält dieselbe Salpetersäure, so ist sie durch Kochen davon zu befreien, — enthält sie Arsen, so muss dieselbe auf folgende Weise vorbereitet werden, ehe man sich ihrer bei der Marsh'schen Arsenikprobe bedienen kann. Man verdünnt sie mit der sechsfachen Gewichtsmenge Wasser, sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, lässt dieselbe an einem mässig warmen Orte stehen, bis sie klar geworden, filtrirt alsdann von dem Niederschlag ab, kocht bis die Säure geruchlos geworden und hebt sie zum Gebrauche auf.

*Prüfung.* Die Schwefelsäure darf, mit sehr wenig Indigolösung ge-

kocht, die blaue Farbe derselben nicht zerstören. Sie muss mit reinem Zink und Wasser Wasserstoffgas liefern, welches beim Durchleiten durch eine glühende Röhre keinen Anflug von Arsen giebt. Vergleiche §. 127. Soll die Schwefelsäure zur Entdeckung und Abscheidung sehr kleiner Mengen von Blei dienen, so muss sie selbst vollkommen bleifrei sein. Für diese seltneren Fälle wendet man daher am besten eine durch Destillation gereinigte Säure (*Acid. sulfuricum rectificatum* der Apotheken) an. Eine solche darf — in Platin verdampft — keinen Rückstand lassen und muss — mit 4 bis 5 Theilen Weingeist verdünnt — vollkommen klar bleiben.

*Anwendung.* Da die Schwefelsäure zu den meisten Basen grössere Verwandtschaft hat, als beinahe alle übrigen Säuren, so bedient man sich ihrer besonders zum Freimachen und Austreiben anderer Säuren, namentlich der Phosphorsäure, Borsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure. — Die Schwefelsäure dient ferner zum Freimachen des Jods in den Jodmetallen. Sie oxydirt dabei die Metalle auf Kosten ihres eigenen Sauerstoffs und geht in schweflige Säure über. — Auf die grosse Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser gründet sich die Zersetzung mehrerer Körper, welche ohne Wasser nicht bestehen können (z. B. die der Oxalsäure), wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen. Die frei werdenden Zersetzungsproducte lassen alsdann auf den zersetzten Körper schliessen. — Die Schwefelsäure ist ausserdem zur Entwicklung mehrerer Gase, besonders des Wasserstoffgases und Schwefelwasserstoffs in häufigem Gebrauch. — Zur Entdeckung und Fällung des Baryts, Strontians und Bleies findet sie endlich specielle Anwendung. Man bedient sich dazu einer mit 5 Theilen Wasser verdünnten Säure.

## §. 26.

### 3. Schwefelwasserstoff (HS).

*Bereitung.* Man entwickelt den Schwefelwasserstoff am besten aus Schwefeleisen, welches man in kleine Stücke zerschlägt und mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst. — Das Schwefeleisen wird gegenwärtig in geschmolzenem Zustande so billig in den Handel gebracht, dass man es am besten käuflich bezieht. — Will man es selbst bereiten, so erhitzt man Eisendrehspäne in einem hessischen Tiegel, in dessen Boden sich ein Loch befindet, zum heftigsten Glühen, und wirft nach und nach Schwefelstücke darauf, bis die ganze Masse in Schwefeleisen verwandelt ist. Das gebildete Schwefeleisen fliesst durch das Loch des Tiegels ab und wird in einer in das Aschenloch geschobenen Kohlenschaufel aufgefangen. — Ein auch sehr brauchbares Schwefeleisen wird erhalten, indem man in einen rothglühenden Schmelztiegel portionenweise ein inniges Gemenge von 30 Th. Eisenfeile und 21 Th. Schwefelblumen mit der Vorsicht einträgt, dass immer das die stattfindende Vereinigung bezeichnende Erglühen der eingetragenen Menge abgewartet wird, bevor man neue Portionen zusetzt. Nachdem Alles eingetragen ist, setzt man den Tiegel wohl bedeckt stärkerer Hitze aus, so dass das Schwefeleisen mehr oder weniger schmilzt.

Zur Entwicklung des Gases dient folgender Apparat:

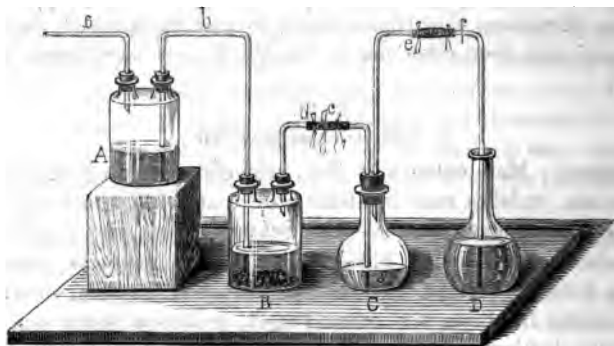
Fig. 7.




In der Flasche *a* übergiesst man das Schwefeleisen mit Wasser, setzt dann englische Schwefelsäure zu und schüttelt um. Das sich entwickelnde Gas wird in *c* gewaschen. — Nach dem Gebrauch giesst man die Eisenlösung vom unzersetzten Schwefeleisen ab, spült die Flasche wiederholt mit Wasser aus, füllt sie mit Wasser voll und hebt sie so auf. Versäumt man dies, so inkrustirt sich der Apparat bald mit herauskrystallisirendem Eisenvitriol, wodurch eine gehörige Entwicklung gehemmt wird. —

Kommt man häufig in den Fall, mit Schwefelwasserstoffgas zu arbeiten, so wird das öftere Ausleeren der Entwickelungsflasche unangenehm. Ich empfehle daher für solche Fälle den folgenden von mir neu construirten, leicht selbst darzustellenden und in der Anwendung bewährten Apparat.

Fig. 8.




Seine Einrichtung ergibt sich aus der Figur 8. Ich füge nur hinzu, dass *d c* ein kleines Rohr von vulkanisirtem Kautschuk ist, in welchem ein kurzes Stück eines leicht einschiebbaren Glasstabes steckt. Diese billige Einrichtung ersetzt einen nicht immer leicht zu habenden Glashahn, indem man durch festes Anziehen der doppelt umgeschlungenen Seidenschnur bei *o* völligen, durch geringeres Anziehen einen theilweisen Abschluss nach Belieben herstellen kann. —

In die Flasche *A* kommt mit 10 Th. Wasser verdünnte englische Schwefelsäure, in *B* geschmolzenes Schwefeleisen in groben Stücken, in

? Wasser. *D* enthält die mit Schwefelwasserstoff zu behandelnde Flüssig-
:eit. Soll die Entwicklung beginnen, so bläst man ein wenig in *a*, bis
ich der Heber *b* gefüllt hat, sofort beginnt nun die Säure aus *A* nach *B*
u fliessen und somit auch die Entwicklung des Gases, welche sich nun
elbst regulirt, gleichgültig ob man dem Gas bei *o* raschen oder lang-
amen Durchgang gestattet, indem bei zu rascher Entwicklung in *B* das
las die Säure theilweise wieder nach *A* treibt, während bei nachlassen-
er Entwicklung neue Säure von *A* nach *B* fliesst. — Will man die
ntwicklung ganz unterbrechen, so schnürt man bei *o* fest zu, sofort fliesst
lle Säure nach *A* und die Entwicklung hört auf. Da das in *B* bleibende
chwefeleisen von der Luft völlig abgeschlossen ist, so oxydirt es sich
icht, weshalb der Apparat, sofern man nur von Zeit zu Zeit die Säure
ı *A* herausnimmt (was am bequemsten mittelst eines Hebers geschieht)
nd durch andere ersetzt, stets in Ordnung bleibt.

Das Schwefelwasserstoffwasser bereitet man durch Einleiten
es Gases in ausgekochtes, möglichst kaltes Wasser bis zur Sättigung,
is also alles Gas gänzlich unabsorbirt entweicht. Ob das Wasser völlig
ıit Gas gesättigt ist, erkennt man am leichtesten, wenn man die Flasche
ıit dem Daumen verschliesst und ein wenig schüttelt. Wird alsdann ein
)ruck nach aussen fühlbar, so ist die Operation zu Ende, wird hingegen
er Daumen nach innen gezogen, so kann das Wasser noch mehr Gas
ufnehmen. Das Schwefelwasserstoffwasser muss wohlverstopft aufbewahrt
rerden, sonst erleidet es bald vollständige Zersetzung. Sehr lange hält
s sich, wenn man es gleich nach der Bereitung in kleinere Gläser füllt
ınd diese gut verkorkt in mit Wasser gefüllte Töpfchen umstürzt. Es
nuss klar sein, in hohem Grade den Geruch des Gases haben und mit
Eisenchlorid einen starken Niederschlag von Schwefel geben. Bei Zusatz
von Ammon darf es nicht schwärzlich werden.

*Anwendung.* Der Schwefelwasserstoff hat grosse Neigung, sich mit Metalloxyden in Wasser und Schwefelmetalle umzusetzen. Da nun diese grösstentheils in Wasser unlöslich sind, so ist eine solche Umsetzung meistens von einer Fällung der Metalle aus ihren Lösungen begleitet. Die Bedingungen, unter welchen diese Fällungen erfolgen, sind in der Art verschieden, dass wir durch Abänderung derselben sämmtliche fällbaren Metalle wiederum in Gruppen scheiden können, wie dies unten auseinandergesetzt werden soll. Es ist daher der Schwefelwasserstoff zur Trennung der Metalle in Hauptgruppen ein ganz unschätzbares Mittel. Von den durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlägen, von den Schwefelmetallen also, haben einige so ausgezeichnete Farbe, dass sie leicht daran erkannt werden können. Diejenigen Metalle, zu deren specieller Erkennung der Schwefelwasserstoff dient, sind besonders folgende: Zinn, Antimon, Arsen, Cadmium, Mangan und Zink. Das Nähere siehe im dritten Abschnitte. Durch seine leicht erfolgende Zersetzung wird der Schwefelwasserstoff auch zum Reductionsmittel für viele Körper, so werden Eisenoxydsalze dadurch in Oxydulsalze ver-

wandelt, Chromsäure in Chromoxyd u. s. w. Bei diesen Reductionen scheidet sich der Schwefel in Form eines feinen, weissen Pulvers aus.

## §. 27.

### 4. Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium ($NH_4S,HS$).

*Bereitung.* Man leitet durch Ammonflüssigkeit Schwefelwasserstoffgas bis zur vollkommenen Sättigung, bis also schwefelsaure Magnesialösung davon nicht mehr gefällt wird. Die erhaltene Flüssigkeit muss in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden, da sie sich in Berührung mit der Luft zersetzt.

*Prüfung.* Das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium ist anfangs farblos und scheidet beim Vermischen mit Säuren keinen Schwefel ab, in Berührung mit der Luft färbt es sich gelb, indem sich Fünffach-Schwefelammonium ($NH_4,S_5$) bildet. Eine solche gelbe Färbung macht das Reagens keineswegs unbrauchbar. Es scheidet aber jetzt beim Vermischen mit Säuren Schwefel ab, was zu berücksichtigen ist. Das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium muss klar sein, beim Erhitzen sich ohne Rückstand verflüchtigen und darf weder Kalk- noch Magnesialösung trüben oder fällen.

*Anwendung.* Es wurde bereits angeführt, dass die Scheidung der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalloxyde in weitere Gruppen von gewissen zu ihrer Präcipitation nothwendigen Bedingungen abhängig sei. Eine dieser Bedingungen ist die Gegenwart, eine andere die Abwesenheit eines Alkali's; das will sagen, gewisse Schwefelmetalle schlagen sich nur dann nieder, wenn die Flüssigkeit alkalisch ist, weil sie in Säuren löslich sind, andere nur, wenn die Flüssigkeit sauer ist, weil sie in alkalischen Schwefelmetallen löslich sind. Das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium nun (welches der Kürze wegen in Zukunft nur Schwefelammonium genannt werden soll) kann als ein Reagens betrachtet werden, in dem Schwefelwasserstoff und Ammon neben einander wirken. Es sind also darin sowohl die Bedingungen gegeben, welche zur Fällung der eben erwähnten ersten Gruppe nothwendig sind, als auch die, welche der Fällung der Schwefelmetalle der andern Gruppe vorbeugen, oder eine Wiederauflösung derselben bewirken, wenn die aus saurer Lösung niedergeschlagenen mit dem Reagens digerirt werden. Behufs dieser letzteren Anwendung muss das Schwefelammonium in gewissen Fällen einen Ueberschuss an Schwefel enthalten, welchen man ihm durch Digestion mit etwas Schwefel leicht geben kann, sofern nicht durch Lufteinfluss gelb gewordene Flüssigkeit zu Gebote steht.

Ausser Schwefelmetallen, deren Fällung aus einem Zusammenwirken des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniums hervorgeht, schlägt das Schwefelammonium durch blosse Wirkung seines Ammoniums das Chromoxyd und die Thonerde als Oxydhydrate nieder, so wie auch solche Substanzen, welche nur durch freie Säure gelöst waren, z. B. in Salzsäure

gelösten phosphorsauren Kalk, was wohl in's Auge zu fassen. Hierbei entsteht ein Ammonsalz, und Schwefelwasserstoff entweicht.

§. 28.

5. Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium (NaS,HS.)

*Bereitung.* Man leitet durch Natronlauge Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung. Die erhaltene Flüssigkeit ist in gut verschlossenen Gläsern aufzuheben. — Soll sie mehrfach Schwefelnatrium enthalten, so digerirt man sie mit etwas gepulvertem Schwefel.

*Anwendung.* Das Schwefelnatrium muss statt des Schwefelammoniums angewendet werden, wenn Schwefelkupfer von in alkalischen Schwefelmetallen löslichen Schwefelverbindungen, z. B. von Zinnsulfür, getrennt werden soll, da das Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist.

§. 29.

6. Kali (KO) und Natron (NaO).

Die Darstellung vollkommen reinen Kali's oder Natrons ist eine mühsame Operation, deshalb ist es räthlich, nicht bloss vollkommen reines ätzendes Alkali, sondern auch nicht ganz reines und ferner solches zu bereiten, welches — von gewissen Verunreinigungen frei — in vielen Fällen völlig reines ersetzen kann.

a. Gewöhnliche Natronlauge. *Bereitung.* Man bringt in einen blanken mit einem Deckel verschliessbaren Kessel von Gusseisen $5^1/_2$ Theile käufliches krystallisirtes kohlensaures Natron und 20 Theile Wasser, erhitzt zum Kochen und trägt — während man die Flüssigkeit fortwährend im Sieden erhält — portionenweise Kalkbrei ein, welcher durch Uebergiessen von $1^1/_2$ Th. gebranntem Kalk mit 4 Th. warmem Wasser und Hinstellen in einem bedeckten Gefässe, bis er zu einer gleichförmigen Masse zergangen ist, erhalten wurde. Nach dem Zusatz des Kalkes lässt man noch $^1/_4$ Stunde kochen, filtrirt eine Probe ab und prüft, ob das Filtrat, in Salzsäure gegossen, nicht mehr braust. Ist dies noch der Fall, so muss das Kochen fortgesetzt, auch nöthigen Falls noch Kalkbrei zugesetzt werden. Wenn die Lauge völlig kohlensäurefrei ist, bedeckt man den Kessel, lässt etwas erkalten und zieht die geklärte Lauge mittelst eines mit Wasser gefüllten Hebers vom Niederschlage in einen Glasballon ab. Den Rückstand kocht man noch zwei Mal mit Wasser aus und zieht die Flüssigkeit auf gleiche Weise ab. — In dem mit einer Glasplatte wohl zu verschliessenden Ballon lässt man nun den Kalk sich völlig absetzen, giesst die klare Lösung in den rein gescheuerten Eisenkessel und verdampft sie bis auf 11—12 Th. — Man erhält so eine Lauge von 10—9 Proc. — Dieselbe sei klar, farblos, möglichst frei von Kohlensäure, und werde durch Schwefelammonium nicht geschwärzt. — Spuren von Kieselsäure, Thonerde und Phosphorsäure finden sich in solcher Lauge meist, weshalb sie eben zu genauen Versuchen nicht anwendbar ist.

Die Natronlauge wird am besten in Flaschen aufbewahrt, welche mit übergreifendem Deckel nach Art der Spirituslampen verschlossen sind. In Ermangelung solcher legt man um den gut eingeriebenen Glasstopfen einer gewöhnlichen Flasche vor dem Eindrehen in den sauber ausgewischten Hals ein Streifchen Schreibpapier. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregel, so geht nach kurzer Zeit der Stopfen nicht mehr aus dem Glase.

b. Mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat. *Bereitung.* Man löst käufliche Aetzkali-Stängelchen durch Digeriren und Schütteln in einem verschlossenen Glase in rectificirtem Weingeist auf, lässt klar absitzen und verdampft die decantirte und nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit in einer bedeckten Silberschale über der Weingeistlampe, indem man — um Schwärzung zu verhüten — von Zeit zu Zeit etwas Wasser zusetzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Man taucht jetzt die Silberschale aussen in kaltes Wasser, bis sie hinlänglich erkaltet ist, nimmt den Aetzkalikuchen heraus, zerstösst ihn in einem heissen Mörser in grobe Stücke und hebt diese in einem auf's Beste verschlossenen Glase auf. Zum Gebrauche löst man jedesmal ein Stückchen in Wasser.

Das so dargestellte Kalihydrat ist bis auf eine ganz geringe Spur von Thonerde rein und zu den meisten Zwecken anwendbar; Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure enthält es in der Regel nicht. Seine Lösung soll mit Schwefelammonium klar bleiben, mit Salzsäure angesäuert kaum merklich brausen. Letztere Lösung muss, zur Trockne abgedampft, einen in Wasser klar löslichen Rückstand liefern, darf, mit molybdänsaurem Ammon gekocht, sich nicht gelb färben und mit Ammon nicht sogleich, sondern erst nach stundenlangem Stehen in der Wärme, Flöckchen von Thonerde absetzen.

c. Mit Baryt bereitetes Kalihydrat. *Darstellung.* Man löst reine Barytkrystalle (§. 48) durch Erhitzen mit Wasser und setzt so lange reines schwefelsaures Kali zu, bis in einer abfiltrirten Probe, nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Verdünnen, schwefelsaures Kali keinen Niederschlag mehr giebt. (Zu 16 Th. Barytkrystallen sind 9 Th. schwefelsaures Kali erforderlich.) Die trübe Flüssigkeit lässt man absitzen, decantirt die klare Lauge und verdampft sie in einer Silberschale, siehe b. — Das so bereitete Kalihydrat ist, bis auf einen geringen Gehalt an schwefelsaurem Kali, welcher beim Auflösen in wenig Wasser zurückbleibt, völlig rein. — Nur in seltenen Fällen, d. h. nur dann, wenn es sich darum handelt, geringe Spuren von Thonerde nachzuweisen, bedarf man so dargestellten Kalihydrats.

*Anwendung.* Vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zu Säuren zersetzen die fixen Alkalien die Salze der meisten Basen und schlagen daher aus ihren Lösungen alle diejenigen nieder, welche in Wasser unlöslich sind. Von diesen Oxyden werden manche vom Ueberschuss der Fällungsmittel gelöst, z. B. Thonerde, Chromoxyd, Bleioxyd; andere nicht, wie Eisenoxyd, Wismuthoxyd u. s. w. Die fixen Alkalien geben also auch

ein Mittel an die Hand, die ersteren Oxyde von den letzteren zu trennen. — Kali und Natron lösen ferner viele Salze (z. B. chromsaures Bleioxyd), Schwefelverbindungen u. s. w. auf und tragen so sowohl zur Trennung, als auch zur Unterscheidung derselben bei. — Viele der durch Kali oder Natron erzeugten Niederschläge zeigen eigenthümliche Farbe oder haben sonst charakteristische Eigenschaften, wie z. B. Manganoxydulhydrat, Eisenoxydulhydrat, Quecksilberoxydul, so dass man an diesen Niederschlägen die Metalle erkennen kann. Die fixen Alkalien treiben das Ammon aus seinen Salzen aus, so dass es sich alsdann an seinem Geruche, seiner Reaction auf Pflanzenfarben u. s. w. erkennen lässt.

## §. 30.

### 7. Kohlensaures Natron ($NaO, CO_2$).

*Bereitung.* Man zerreibe käufliches doppelt kohlensaures Natron (welches gegenwärtig sehr billig im Handel ist), bringe es in einen mit etwas Baumwolle locker verstopften Trichter, ebene die Oberfläche, bedecke sie mit einer Scheibe schwer durchlassenden Papiers mit aufgebogenen Rändern, und wasche durch Aufgiessen von geringen Wassermengen so lange aus, bis das Filtrat, nach Ansäuern mit Salpetersäure, weder durch salpetersaures Silberoxyd noch Chlorbaryum getrübt wird. Nach dem Trocknen glühe das Salz gelinde, um es in einfach kohlensaures Natron überzuführen. Es geschieht dies am besten in einem Tiegel oder einer Schale von Silber oder Platin, doch kann es auch in einem völlig blanken gusseisernen Gefäss oder — im Kleinen — in einer echten Porzellanschale geschehen. Zum Gebrauch löse einen Theil des Salzes in 5 Theilen Wasser.

*Prüfung.* Das kohlensaure Natron sei vollkommen weiss. Seine Lösung darf, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, weder von Chlorbaryum, noch von salpetersaurem Silberoxyd getrübt werden, noch sich bei Zusatz von Schwefelcyankalium roth, oder beim Kochen mit molybdänsaurem Ammon gelb färben, und muss, mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, beim Wiederlösen in Wasser keinen Rückstand (Kieselsäure) lassen.

*Anwendung.* Das kohlensaure Natron fällt alle Basen mit Ausnahme der Alkalien, und zwar die meisten als kohlensaure Verbindungen, einige auch als Oxydhydrate. Aus sauren Auflösungen werden diejenigen Basen, welche als doppeltkohlensaure Salze in Wasser löslich sind, erst beim Kochen vollständig gefällt. Manche von den durch kohlensaures Natron erzeugten Niederschlägen sind eigenthümlich gefärbt und können daher zur Erkennung der einzelnen Metalle dienen. Die kohlensaure Natronlösung wird ferner zur Zerlegung vieler unlöslicher Salze mit alkalisch-erdiger oder metallischer Base, besonders derer der organischen Säuren angewendet. Diese Salze werden nämlich beim Kochen mit kohlensaurem Natron in unlösliche kohlensaure Verbindungen umgewandelt, während die Säuren

an das Natron treten, also in Lösung kommen. Das kohlensaure Natron dient ausserdem in vielen Fällen zur Sättigung freier Säuren.

## §. 31.

### 8. Ammon ($NH_4O$).

*Bereitung.* Will man die Ammonflüssigkeit selbst in kleinerer Menge darstellen (die im Grossen mittelst gusseiserner Gefässe dargestellte kommt natürlicherweise billiger zu stehen), so bringe man 4 Theile Salmiak in etwa erbsengrossen Stückchen und aus 5 Theilen Kalk bereitetes trocknes Kalkhydrat in einen Glaskolben, mische durch Schütteln und füge vorsichtig noch so viel Wasser hinzu, dass das Pulver Klumpen bildet. Man setzt alsdann den Kolben in ein Sandbad und bringt ihn mit zwei in der Mitte durch eine ziemlich geräumige Waschflasche verbundenen Gasleitungsröhren in Verbindung. In die Waschflasche bringt man ganz wenig, in die zur Absorption bestimmte Flasche aber 10 Theile Wasser. Letztere stellt man in ein Gefäss mit kaltem Wasser und beginnt alsdann zu erwärmen. Die Gasentwicklung erfolgt rasch. Man feuert, bis keine Blasen mehr kommen, und öffnet alsdann den Pfropf des Kolbens, damit die Flüssigkeit nicht zurücksteige. Der in der Waschflasche enthaltene Salmiakgeist ist unrein, der in dem zweiten Glase enthaltene aber ist rein. Man verdünnt ihn mit Wasser bis zum specifischen Gewichte von 0,96 = 13 — 14 Procent Ammon, und bewahrt ihn in mit Glasstopfen verschlossenen Gläsern auf.

*Prüfung.* Der Salmiakgeist muss farblos sein, darf beim Verdampfen auf einem Uhrglase nicht den geringsten Rückstand lassen, Kalkwasser nicht trüben (Kohlensäure) und nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure weder durch Baryt-, noch durch Silber-Lösung getrübt, noch auch durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden.

*Anwendung.* Das Ammon ist eins derjenigen Reagentien, welche mit am häufigsten in Gebrauch kommen. Es dient besonders zum Sättigen saurer Flüssigkeiten, zur Fällung sehr vieler Metalloxyde und Erden, sowie zur Trennung der fällbaren von einander, indem manche derselben von Ammonüberschuss gelöst werden, wie Zink-, Cadmium-, Silber-, Kupfer-Oxyd etc., während andere in freiem Ammon nicht löslich sind. Sowohl die Niederschläge, als die Ammon-Lösungen derselben sind zum Theil ausgezeichnet gefärbt und lassen die Metalle erkennen. —

Viele Oxyde, welche aus neutralen Lösungen durch Ammon niedergeschlagen werden, erleiden dadurch aus sauren Lösungen keine Fällung, indem dieselbe durch das gebildete Ammonsalz verhindert wird, vergl. oben Chlorammonium (§. 23).

## §. 32.

### 9. Kohlensaures Ammon ($NH_4O, CO_2$).

*Bereitung.* Man nimmt gereinigtes, nicht nach Thieröl riechendes, anderthalb-kohlensaures Ammon, wie es im Grossen durch Sublimation

aus Salmiak und Kreide gewonnen wird, schabt die Rinden auf ihrer äussern und innern Seite sorgfältig ab und löst einen Theil des Salzes durch Digestion mit 4 Thln. Wasser, welchem man 1 Thl. Aetzammonflüssigkeit zugesetzt hat.

*Prüfung.* Das kohlensaure Ammon muss sich vollständig verflüchtigen und darf, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, weder durch Baryt-, noch Silber-Lösung, noch auch durch Schwefelwasserstoff gefärbt oder gefällt werden.

*Anwendung.* Das kohlensaure Ammon fällt wie das kohlensaure Natron die meisten Metalloxyde und Erden. Die vollständige Fällung vieler derselben erfolgt ebenfalls erst beim Kochen. Von den gefällten Verbindungen lösen sich einige in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf. In gleicher Weise löst das kohlensaure Ammon manche Oxydhydrate und gestattet so eine Trennung derselben von anderen unlöslichen. —

Wie das Aetzammon und aus demselben Grunde schlägt auch das kohlensaure Ammon viele Oxyde nicht aus sauren Auflösungen nieder, welche aus neutralen Lösungen davon gefällt werden. Vergl. §. 31. — In dem Gang der Analyse dient das kohlensaure Ammon vorzüglich zur Abscheidung des Baryts, Strontians und Kalkes und zur Trennung derselben von der Magnesia, da die letztere davon bei Gegenwart von Ammonsalzen nicht gefällt wird.

## §. 33.

### 10. Chlorbaryum (Ba Cl)

*Bereitung.* Man menge 6 Theile fein gepulverten Schwerspath mit 1 Thl. Kohlenpulver und $1^1/_2$ Thln. Mehl oder 8 Thle. Schwerspath, 2 Thle. Kohle und 1 Thl. Colophonium, fülle das Gemenge in einen irdenen Topf, kitte mit Bolus einen Deckel darauf und lasse den Topf in einem Ziegelofen mit brennen, oder man setze das Gemenge in einem Tiegel einer anhaltenden Glühhitze im Windofen aus. Die erkaltete Masse zerreibe man, bringe etwa $^9/_{10}$ davon mit der vierfachen Menge Wasser zum Kochen und versetze mit Salzsäure, bis kein Aufbrausen von Schwefelwasserstoff mehr entsteht und die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Alsdann füge man das letzte $^1/_{10}$ des geglühten Gemenges hinzu, koche noch eine Weile, filtrire und bringe die alkalische Flüssigkeit zur Krystallisation. Die getrockneten Krystalle löse wieder in Wasser auf und bringe neuerdings zur Krystallisation. Zum Gebrauche wird ein Theil der Krystalle in 10 Thln. Wasser gelöst.

*Prüfung.* Das Chlorbaryum darf Pflanzenfarben nicht verändern, seine Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium gefärbt oder gefällt werden. Reine Schwefelsäure muss daraus alles Feuerbeständige niederschlagen, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, nicht den geringsten Rückstand lässt.

*Anwendung.* Der Baryt bildet mit manchen Säuren lösliche, mit

anderen unlösliche Verbindungen. Es können daher die ersteren Säuren, welche von Chlorbaryum nicht gefällt werden, von den letzteren, in deren Salzlösungen durch Chlorbaryum Niederschläge entstehen, unterschieden werden. Die gefällten Barytniederschläge zeigen zu anderen Körpern (Säuren) ein verschiedenes Verhalten. Indem wir solche Körper auf dieselben einwirken lassen, können wir demnach die Gruppe der fällbaren Säuren wieder in Abtheilungen bringen, gewisse Säuren aber direct erkennen. Das Chlorbaryum ist durch seine Anwendbarkeit zur Unterscheidung der Säuregruppen, wie auch insbesondere zur Entdeckung der Schwefelsäure, eins unserer wichtigsten Reagentien. —

Will man in eine Flüssigkeit kein Chlormetall bringen, so wendet man salpetersauren Baryt an, den man durch Auflösen von kohlensaurem Baryt (§. 49) in verdünnter Salpetersäure leicht bereiten kann.

## §. 34.

### 11. Chlorcalcium (Ca Cl).

*Bereitung.* Man bringe in verdünnte erwärmte Salzsäure Kreide bis zum Verschwinden der sauren Reaction, versetze die filtrirte Lösung mit Ammon im geringen Ueberschuss und lasse 24 Stunden in gelinder Wärme stehen. Man filtrire alsdann, erhitze das Filtrat zum Kochen, setze kohlensaures Ammon zu, bis aller Kalk gefällt ist, und wasche den erhaltenen kohlensauren Kalk sorgfältig aus. — Man erwärme jetzt eine Mischung von 1 Thl. reiner Salzsäure mit 5 Thln. Wasser und bringe so lange von dem ausgewaschenen kohlensauren Kalk hinzu, bis die letzten Portionen nicht mehr gelöst werden und die Flüssigkeit nicht mehr sauer ist, koche alsdann einige Mal auf, filtrire die Lösung und bewahre sie zum Gebrauche auf.

*Prüfung.* Die Chlorcalciumlösung muss neutral sein, darf von Schwefelammonium nicht gefärbt oder gefällt werden und mit Kali- oder Kalkhydrat vermischt kein Ammon entbinden.

*Anwendung.* Das Chlorcalcium wirkt ähnlich dem Chlorbaryum und findet auch eine analoge Anwendung. Wird nämlich dieses zur Gruppentheilung der unorganischen Säuren gebraucht, so dient jenes zur Gruppenunterscheidung bei den organischen Säuren, indem es einen Theil derselben nicht niederschlägt, einen andern aber fällt. Wie bei den Barytniederschlägen, so geben auch bei den unlöslichen Kalksalzen die Bedingungen, unter welchen sie niedergeschlagen werden, Mittel zu weiterer Unterscheidung der Säuren an die Hand.

## §. 35.

### 12. Salpetersaures Silberoxyd ($AgO, NO_5$).

*Bereitung.* Man löse kupferhaltiges Silber, z. B. ein Guldenstück oder dergl., in Salpetersäure, fälle mit Kochsalzlösung, lasse absitzen, wasche den Niederschlag durch Decantiren aus, übergiesse ihn in einer Porzellanschale mit etwa dem gleichen Volumen sehr starker Kali-

oder Natronlauge, füge eine dem aufgelösten Silber gleiche Menge weissen Zuckers hinzu, erhitze zum Sieden, erhalte einige Zeit darin, wasche das gewonnene, als graues Pulver erscheinende metallische Silber durch Decantiren auf's Vollständigste aus, löse es in verdünnter Salpetersäure, filtrire die kleine Menge unzersetzten Chlorsilbers ab, verdampfe zur Trockne und löse zum Gebrauche 1 Theil des Salzes in 20 Theilen Wasser auf.

*Prüfung.* Aus der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds muss durch verdünnte Salzsäure alles Feuerbeständige gefällt werden, so dass die von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, auf einem Uhrglase verdampft, keinen Rückstand lässt und von Schwefelwasserstoff nicht gefällt oder gefärbt wird.

*Anwendung.* Das Silberoxyd bildet mit manchen Säuren lösliche, mit anderen unlösliche Verbindungen, daher das salpetersaure Silberoxyd, wie das Chlorbaryum, zur Gruppenbestimmung der Säuren gebraucht werden kann.

Von den unlöslichen Silberverbindungen sind die meisten in verdünnter Salpetersäure löslich, das Chlor-, Jod-, Brom- und Cyan-Silber aber werden davon nicht aufgenommen. Es ist daher das salpetersaure Silberoxyd ein treffliches Mittel, die den zuletzt genannten Silberverbindungen entsprechenden Wasserstoffsäuren von allen anderen Säuren zu unterscheiden und zu trennen. — Da viele von den unlöslichen Silbersalzen eine eigenthümliche Farbe (chromsaures, arseniksaures Silberoxyd), oder ein besonderes Verhalten zu anderen Reagentien oder beim Erhitzen (ameisensaures Silberoxyd) zeigen, so ist das salpetersaure Silberoxyd auch zur bestimmten Erkennung einzelner Säuren von grosser Wichtigkeit.

## §. 36.

### 13. Eisenchlorid ($Fe_2 Cl_3$).

*Bereitung.* Man erwärmt 2 Thle. Salzsäure, welche man zuvor mit der doppelten Menge Wasser verdünnt hat, mit einem Ueberschusse kleiner Nägel, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, filtrirt in eine sehr geräumige Porzellanschale, setzt 1 Thl. Salzsäure zu, erhitzt zum Kochen und setzt während des Kochens vorsichtig und allmälig so lange Salpetersäure in kleinen Portionen zu, bis die braungrüne Farbe der Lösung in eine dunkelgelbe übergegangen ist, was unter heftigem, durch das plötzliche Entweichen des vorher gebundenen Stickoxydgases veranlasstem Aufschäumen erfolgt. Von der Beendigung der Oxydation kann man sich leicht dadurch überzeugen, dass man eine Probe herausnimmt, etwas Wasser und dann Ferridcyankalium zusetzt, wodurch kein blauer Niederschlag mehr hervorgebracht werden darf. — Man nimmt jetzt einen kleinen Theil der Lösung (etwa $^1/_{24}$) hinweg und verdampft den Rest im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz. Den hinweggenommenen Theil verdünnt man mit Wasser, erhitzt zum Sieden, fällt mit Ammon und wäscht das

erhaltene Eisenoxydhydrat mit siedendem Wasser aus. — Man verdünnt nunmehr den Inhalt der Schale mit 12 Thln. Wasser, erwärmt, fügt das Eisenoxydhydrat hinzu, lässt einige Zeit wallend kochen und filtrirt sodann.

*Prüfung.* Die Eisenchloridlösung darf keine überschüssige Säure enthalten, eine Probe derselben muss also, beim Umrühren mit einem in Salmiakgeist getauchten Stäbchen, einen beim Umschütteln nicht verschwindenden Niederschlag geben. Ferridcyankalium darf sie nicht blau färben.

*Anwendung.* Das Eisenchlorid dient zur weitern Gruppentheilung der durch Chlorcalcium nicht fällbaren organischen Säuren, da es mit benzoësauren uud bernsteinsauren Salzen Niederschläge erzeugt, essigsaure und ameisensaure Salze aber nicht fällt. Die neutralen Eisenoxydsalze dieser letzteren Säuren lösen sich mit intensiv rother Farbe in Wasser, es giebt daher das Eisenchlorid auch zu ihrer Erkennung ein brauchbares Mittel ab. — Ueber die Anwendung desselben zur Zerlegung phosphorsaurer alkalischer Erden, wozu es ausserordentlich geeignet ist, vergl. unten §. 135. Das Eisenchlorid dient endlich zur Entdeckung der Ferrocyanwasserstoffsäure, mit der es Berlinerblau erzeugt.

---

## II. Besondere Reagentien auf nassem Wege.

### a. Solche, welche vorzugsweise zur Erkennung oder Abscheidung einzelner Basen dienen.

#### §. 37.

1. Schwefelsaures Kali ($KO, SO_3$).

*Bereitung.* Man krystallisirt das käufliche um und löst einen Theil des reinen Salzes in 12 Thln. Wasser.

*Anwendung.* Das schwefelsaure Kali fällt aus Baryt- und Strontian-Lösungen die in Wasser unlöslichen schwefelsauren Salze dieser Oxyde. Es dient daher zu ihrer Erkennung und Abscheidung. In ganz concentrirten Kalklösungen bringt es ebenfalls einen Niederschlag hervor, er entsteht jedoch meistens erst nach einiger Zeit; verdünnte Kalklösungen fällt es nicht. Das schwefelsaure Kali ist der ebenso wirkenden verdünnten Schwefelsäure in vielen Fällen vorzuziehen, weil dadurch die Neutralität der Lösungen nicht gestört wird.

#### §. 38.

2. Phosphorsaures Natron ($PO_5$, $2NaO$, $HO$).

*Bereitung.* Man reinigt das käufliche Salz durch Umkrystallisiren. Ein Theil des Salzes wird zum Gebrauche in 10 Theilen Wasser gelöst. Beim Erwärmen der Lösung mit Ammon darf keine Trübung entstehen.

e Niederschläge, welche in der Lösung durch Baryt- und Silberlösung wirkt werden, müssen bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure vollnmen verschwinden.

*Anwendung.* Das phosphorsaure Natron fällt die alkalischen Erden l alle Metalloxyde durch doppelte Wahlverwandtschaft. Es dient in n Gang der Analyse, nach der Abscheidung der schweren Metalloxyde, · Prüfung auf alkalische Erden im Allgemeinen, und nach der Abscheing des Baryts, Strontians und Kalkes bei gleichzeitigem Zusatz von mon, zur Erkennung der Magnesia, welche unter diesen Umständen basisch phosphorsaure Ammon-Talkerde niedergeschlagen wird.

## §. 39.

### 3. Antimonsaures Kali ($KO, SbO_5$).

*Bereitung.* Man mengt 4 Thle. käuflichen Antimonmetalls mit 9 ln. Salpeter, trägt die Mischung portionenweise in einen rothglühenden sischen Tiegel, erhält denselben alsdann noch eine Weile im Glühen, ht die erhaltene Masse mit Wasser aus, bis nichts mehr ausgezogen d, trocknet den Rückstand, mischt 50 Thle. desselben mit 24 Thln. cknen kohlensauren Kali's und setzt das Gemenge in einem hessischen egel eine halbe Stunde lang der Rothglühhitze aus. Die bröcklige sse hebe man in einem verschlossenen Glase auf. — Um die zum Geuche geeignete Lösung zu bereiten, digerirt man 1 Thl. der zerriebe-n Masse mit 20 Thln. Wasser in gelinder Wärme, lässt vollständig erlten und filtrirt alsdann. — Auch die beim Auskochen des *Antimonium phoreticum non ablutum* erhaltene Flüssigkeit lässt sich geradezu anwenn. Die beigemischten Salze beeinträchtigen die Empfindlichkeit der action kaum.

*Anwendung.* Die Antimonsäure bildet mit dem Natron ein sehr werlösliches Salz. Das antimonsaure Kali giebt somit ein Mittel zur tdeckung des Natrons ab. — Die bei seiner Anwendung zu beobachden Vorsichtsmassregeln siehe unten §. 87.

## §. 40.

### 4 Neutrales chromsaures Kali ($KO, CrO_3$).

*Bereitung.* Man löst das im Handel vorkommende saure chromure Kali in heissem Wasser und setzt auf je 100 Theile des Salzes 47 eile trocknes kohlensaures Kali zu. Die jetzt gelbe Flüssigkeit bringt n zur Krystallisation. Von den gut abgewaschenen Krystallen löst n einen Theil in 10 Theilen Wasser.

*Anwendung.* Das chromsaure Kali zersetzt durch doppelte Wahlverndtschaft die meisten löslichen Metalloxydsalze. Die entstehenden Nierschläge der chromsauren Metalloxyde sind grösstentheils sehr schwer slich und zeigen oft so eigenthümliche Färbungen, dass die Metalle ran leicht zu erkennen sind. Wir bedienen uns des chromsauren Kali's uptsächlich zur Prüfung auf Blei.

## §. 41.

### 5. Cyankalium (KCy).

*Bereitung.* Man erhitzt käufliches, von schwefelsaurem Kali völlig freies Blutlaugensalz unter Umrühren gelinde, bis sein Krystallwasser vollständig ausgetrieben ist, zerreibt es alsdann, mengt 8 Thle. des trocknen Pulvers mit 3 Thln. ganz trocknen kohlensauren Kali's, schmilzt das Gemenge in einem bedeckten hessischen, besser eisernen Tiegel, bis die Masse schwache Rothglühhitze angenommen hat, klar geworden ist, und eine mit einem Eisenspatel herausgenommene Probe vollkommen weiss erscheint. Alsdann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, stösst ihn sanft auf und giesst endlich das geschmolzene Cyankalium in eine erwärmte Porzellan- oder Silberschale oder auf ein blankes Eisenblech mit der Vorsicht aus, dass von dem am Boden des Tiegels befindlichen, in fein zertheilter Form ausgeschiedenen Eisen nichts mit hinausfliesst. Das erhaltene Cyankalium ist zur Anwendung in der Analyse trefflich geeignet, obgleich es cyansaures Kali enthält, welches sich beim Auflösen in Wasser in kohlensaures Ammon und kohlensaures Kali verwandelt ($KO, NC_2O + 4HO = KO, CO_2 + NH_4O, CO_2$). Seine Zusammensetzung wird demnach eigentlich durch die Formel $5KCy + KO, CyO$ ausgedrückt. Man hebt es in einem gut schliessenden Glase in fester Form auf und löst erst beim Gebrauche einen Theil in etwa 4 Theilen Wasser ohne Erwärmen auf.

*Prüfung.* Das Cyankalium sei milchweiss, von Eisenkörnern und Kohletheilchen frei und in Wasser klar löslich. Es darf keine Kieselsäure und kein Schwefelkalium enthalten. Seine Lösung muss demnach durch Bleisalze rein weiss gefällt werden und, mit Salzsäure übersättigt und abgedampft, einen in Wasser klar löslichen Rückstand liefern.

*Anwendung.* Das (cyansaures Kali enthaltende) Cyankalium bewirkt in der Lösung der meisten Metalloxydsalze in Wasser unlösliche Niederschläge von Cyanmetallen, Oxyden oder kohlensauren Salzen. Von diesen sind die ersteren in Cyankalium löslich. Sie lassen sich demnach von den Oxyden etc., die sich in Cyankalium nicht lösen, durch einen weitern Zusatz des Reagens scheiden. Von den Cyanmetallen werden einige, auch bei Anwesenheit freier Blausäure und beim Kochen, stets als Cyankalium-Cyanmetalle gelöst, andere vereinigen sich mit Cyan zu neuen Radicalen und bleiben als solche mit Kalium verbunden in Lösung. Die gewöhnlichsten Verbindungen letzterer Art sind das Kobaltidcyankalium, das Ferro- und Ferrid-Cyankalium. Sie unterscheiden sich von den Cyandoppelverbindungen der andern Art besonders dadurch, dass verdünnte Säuren daraus die Cyanmetalle nicht abscheiden. Es lassen sich also durch Cyankalium auch die solche Verbindungen eingehenden Metalle von allen denjenigen unterscheiden, deren Cyanmetalle aus ihrer Lösung in Cyankalium von Säuren gefällt werden. Im Gang der Analyse findet dieses

Reagens eine sehr wichtige Anwendung zur Scheidung des Nickels von Kobalt, sowie des Kupfers von Cadmium, vergl. §§. 108 und 119.

§. 42.

6. Ferrocyankalium ($C_6 N_3 Fe$, $2 K$ = Cfy, $2 K$).

*Bereitung.* Das Blutlaugensalz kommt hinlänglich rein im Handel vor. Zum Gebrauche löst man einen Theil in 12 Theilen Wasser.

*Anwendung.* Das Ferrocyan bildet mit den meisten Metallen in Wasser unlösliche, oft sehr eigenthümlich gefärbte Verbindungen. Sie entstehen, wenn Ferrocyankalium mit löslichen Metalloxydsalzen, Chloriden u. s. w. zusammenkommt, indem das Kalium mit den Metallen die Stelle tauscht. Die charakteristischsten Färbungen zeigen das Ferrocyankupfer und das Eisenferrocyanid, daher das Ferrocyankalium besonders als Reagens auf Kupfer- und Eisenoxyd Anwendung findet.

§. 43.

7. Ferridcyankalium ($C_{12} N_6 F_2$, $3 K$ = Cfdy, $3 K$).

*Bereitung.* Man leite in eine Auflösung von 1 Theil Blutlaugensalz in 9 Theilen Wasser langsam Chlorgas und zwar genau so lange, bis die Farbe der Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte (am besten Kerzenlichte) schön dunkelroth ist, und eine Probe der Flüssigkeit, zu Eisenchloridlösung gesetzt, dieselbe nicht mehr blau fällt oder färbt. Alsdann verdampfe man, zuletzt im Wasserbade, zur Trockne, löse den Rückstand in 4 Theilen Wasser, filtrire, verdampfe rasch zur Hälfte und lasse krystallisiren. — Sämmtliche erhaltene Krystalle löse man in 3 Theilen Wasser, dampfe rasch auf die Hälfte ein und lasse auf's Neue krystallisiren. Von den erhaltenen prächtig rothen Krystallen löst man einen Theil in 10 Theilen Wasser. Die Lösung darf, wie schon erwähnt, Eisenchloridlösung nicht blau färben oder fällen.

*Anwendung.* Das Ferridcyankalium zersetzt sich mit Metalloxydlösungen auf dieselbe Art, wie das Ferrocyankalium. Von den Ferridcyanmetallen ist das Eisenferridcyanür durch seine Farbe besonders charakterisirt, daher wir das Ferridcyankalium vorzugsweise als Reagens auf Eisenoxydul gebrauchen.

§. 44.

8. Schwefelcyankalium ($Cy S_2$, K).

*Bereitung.* Man bringt in ein verschliessbares eisernes Gefäss eine Mischung von 46 Thln. wasserfreiem Blutlaugensalz, 17 Thln. kohlensaurem Kali und 32 Thln. Schwefel, erhitzt bei gelindem Feuer zum Schmelzen, erhält bei dieser Temperatur, bis die am Anfang sich stark aufblähende Masse ruhig und klar fliesst und giebt zu Ende der Operation eine schwache Glühhitze, um das gebildete unterschwefligsaure Kali zu zerstören. Die halb erkaltete, noch weiche Masse nimmt man aus dem Schmelzgefäss, zerstösst sie und kocht sie mit Alkohol aus.

Beim Erkalten schiesst das Schwefelcyankalium in farblosen Krystallen an. Den Rest erhält man durch Abdestilliren des Weingeistes aus der Mutterlauge. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 10 Thln. Wasser.

*Anwendung.* Das Schwefelcyankalium dient zur Entdeckung des Eisenoxyds, dessen Gegenwart es mit grösster Empfindlichkeit und Schärfe anzeigt, so dass es in dieser Hinsicht allen anderen Reagentien vorzuziehen ist.

## §. 45.

### 9. Kieselfluorwasserstoffsäure ($SiFl_2$, FlH).

*Bereitung.* Man übergiesst ein Gemenge von einem Theil Sand und einem Theil Flussspathpulver mit 6 Thln. englischer Schwefelsäure in einem starken Glaskolben, dessen Oeffnung mit einem Korke, in welchen das eine Ende einer zweischenkligen Röhre luftdicht eingepasst ist, verschlossen wird. Der andere Schenkel der Gasleitungsröhre gehe bis auf den Boden eines hohen Glasgefässes mit flachem Boden. In dieses giesse man so viel Quecksilber, dass die Röhre einige Linien hineintaucht und darüber 4 Thle. Wasser. Die Entwicklung des Kieselfluorgases nimmt schon in der Kälte ihren Anfang, man befördert sie durch mässige Erwärmung des Kolbens im Sandbad. Jede durch das Quecksilber aufsteigende Gasblase bewirkt im Wasser einen Niederschlag von Kieselsäurehydrat, indem sich von je 3 Aeq. Fluorkiesel ($SiFl_2$) immer 1 Aeq. mit 2 Aeq. Wasser in Kieselsäure ($SiO_2$), welche sich ausscheidet, und in Fluorwasserstoffsäure, die sich mit den 2 unzersetzten Aeq. Fluorkiesel zu Kieselfluorwasserstoffsäure verbindet, umsetzt [$3\,SiFl_2 + 2\,HO = 2\,(SiFl_2, FlH) + SiO_2$]. Durch das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat wird die Flüssigkeit gallertartig, weshalb man eben die Röhre unter Quecksilber münden lassen muss, weil sie sich sonst bald verstopfen würde. Es bilden sich zuweilen, besonders gegen Ende der Operation, in der Gallerte förmliche Kanäle, durch welche das Gas unzersetzt entweicht. Man verhindere dies durch Umrühren. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, giebt man den gelatinösen Brei auf ein leinenes Tuch, drückt die Flüssigkeit durch, filtrirt sie alsdann und hebt sie zum Gebrauche auf. Die Kieselfluorwasserstoffsäure darf, mit 2 Thln. Wasser vermischt, in der Lösung eines Strontiansalzes keinen Niederschlag hervorbringen.

*Anwendung.* Die Kieselfluorwasserstoffsäure setzt sich mit Basen um, es bildet sich Wasser und es entstehen Kieselfluormetalle. Von diesen sind manche unlöslich, andere löslich, letztere können also durch dieses Reagens von ersteren unterschieden werden. Im Gang der Analyse findet es nur zur Erkennung des Baryts Anwendung.

## §. 46.

### 10. Oxalsaures Ammon.

*Bereitung.* Man löst käufliche Oxalsäure in 20 Thln. Wasser, setzt

kohlensaures oder kaustisches Ammon zu bis schwach alkalisch, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt und verdampft zur Krystallisation. Zum Gebrauche löst man 1 Theil des Salzes in 24 Theilen Wasser.

*Prüfung.* Die Lösung des oxalsauren Ammons darf weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium getrübt oder gefällt werden.

*Anwendung.* Die Oxalsäure bildet mit Kalk, Strontian, Baryt, Bleioxyd und anderen Metalloxyden unlösliche oder sehr schwer lösliche Verbindungen; es erzeugt daher das oxalsaure Ammon in den wässerigen Auflösungen ihrer Salze Niederschläge der betreffenden oxalsauren Salze. Im Gang der Analyse dient das oxalsaure Ammon hauptsächlich zur Entdeckung des Kalkes.

## §. 47.

### 11. Weinsteinsäure ($C_4H_2O_5 = \bar{T}$).

Die Weinsteinsäure kommt hinlänglich rein im Handel vor. Sie wird am besten als Pulver vorräthig gehalten, da ihre Lösung sich bei längerem Aufbewahren unter Schimmelbildung zersetzt. Zum Gebrauch löst man sie in wenig Wasser durch Erwärmen auf.

*Anwendung.* Wird Weinsteinsäure einer Lösung von Eisenoxyd, Manganoxydul, Thonerde und verschiedenen anderen Metalloxyden zugesetzt und alsdann ein Alkali hinzugefügt, so werden die sonst fällbaren Oxyde der angeführten Metalle nicht niedergeschlagen, weil sich, durch Alkalien unzerlegbare, weinsaure Doppelsalze gebildet haben.

Es kann daher die Weinsteinsäure zur Trennung der genannten Metalle von solchen, deren Fällung sie nicht verhindert, benutzt werden. — Die Weinsteinsäure bildet mit Kali, nicht aber mit Natron, ein schwer lösliches saures Salz. Sie ist daher eins der besten Mittel, das Kali vom Natron zu unterscheiden.

## §. 48.

### 12. Aetzbaryt (BaO).

*Bereitung.* Man koche rohes Schwefelbaryum (vergl. §. 33) mit Wasser längere Zeit, filtrire, wenn der Krystallisationspunkt erreicht ist, heiss ab, bedecke das die Lauge enthaltende Gefäss wohl und lasse erkalten. Giesse die Mutterlauge (welche, wie auch der beim Auskochen des Schwefelbaryums gebliebene Rückstand, auf Chlorbaryum benutzt werden kann) ab, koche die Krystalle mit so viel Wasser, dass sie sich eben lösen, erhalte (unter Erneuerung des verdampfenden Wassers) im Kochen und füge fein zerriebenen und gesiebten Kupferhammerschlag portionenweise zu, bis eine abfiltrirte Probe, mit wenig Bleizuckerlösung versetzt, einen rein weissen Niederschlag giebt, filtrire alsdann siedend ab und zwar in ein Glas, welches mittelst einer Glasplatte wohl bedeckt werden kann. Stelle dasselbe, nachdem es sich etwas abgekühlt hat, in eine etwas Kalkmilch enthaltende Schale, stülpe eine Glasglocke oder ein

grosses Zuckerglas darüber und lasse an einem kühlen Orte mehrere Tage stehen. Nach dieser Zeit giesse die Flüssigkeit (Barytwasser) ab, lasse die Krystalle im wohl bedeckten Trichter abtropfen, trockne sie rasch zwischen Fliesspapier und hebe sie in gutschliessenden Gefässen auf. Zum Gebrauche löse 1 Thl. in 20 Thln. Wasser. Das so erhaltene Barytwasser ist dem nicht aus Krystallen bereiteten vorzuziehen.

*Prüfung.* Das Barytwasser soll, nach Ausfällung des Baryts mit reiner Schwefelsäure, ein Filtrat liefern, welches, in einem Platintiegel verdampft, keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlässt.

*Anwendung.* Der kaustische Baryt wirkt dem Kalk analog, das heisst, er fällt, als starke Base, die in Wasser unlöslichen Metalloxyde und Erden aus ihren Salzlösungen. Wir bedienen uns desselben im Gang der Analyse nur zur Fällung der Magnesia. Zu diesem Behufe kann auch eine Lösung von Schwefelbaryum angewendet werden, insofern sie, wie dies immer der Fall ist, wenn bei der Bereitung des Schwefelbaryums die Temperatur nicht ausserordentlich hoch war, kaustischen Baryt enthält. — Das Barytwasser kann ferner ebenso wie die schon abgehandelten Barytsalze zur Fällung der Säuren, welche mit Baryt unlösliche Verbindungen bilden, angewendet werden; wir gebrauchen jedoch dasselbe in dieser Beziehung meist nur zur Entdeckung der Kohlensäure.

## §. 49.

### 13. Kohlensaurer Baryt.

*Bereitung.* Löse krystallisirtes Chlorbaryum in Wasser, erhitze zum Kochen und füge so lange eine Lösung von mit etwas kaustischem Ammon versetztem kohlensaurem Ammon (oder auch von reinem kohlensaurem Natron) zu, als noch ein Niederschlag entsteht; lasse absitzen, decantire mehrmals, bringe den Niederschlag auf ein Filter, wasche aus, bis das Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, reibe alsdann den Niederschlag mit Wasser zu einer dicklichen Milch an und hebe diese zum Gebrauche auf. Dass sie vor demselben aufgeschüttelt werden muss, bedarf nicht der Erwähnung.

*Prüfung.* Aus der salzsauren Lösung des kohlensauren Baryts muss durch reine Schwefelsäure alles Feuerbeständige gefällt werden, vergl. Aetzbaryt.

*Anwendung.* Der kohlensaure Baryt zersetzt manche Metalloxydauflösungen, z. B. die des Eisenoxyds, der Thonerde vollständig, so zwar, dass sich alles Oxyd als Hydrat und basisches Salz niederschlägt, während andere Metallsalze durch denselben nicht gefällt werden. Er bietet daher ein Mittel, jene von diesen zu scheiden, und ist zur Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Manganoxydul, Zinkoxyd u. s. w., sowie von Kalk und Magnesia ein ausgezeichnetes Mittel.

## §. 50.

### 14. Zinnchlorür (SnCl).

*Bereitung.* Man pulvere englisches Zinn durch Raspeln, oder indem man es in einem eisernen Löffel schmilzt, alsdann vom Feuer nimmt und mit einem Pistill bis zum Erstarren reibt. Dieses Pulver koche man in einem Kolben längere Zeit mit concentrirter Salzsäure (wobei stets Sorge zu tragen, dass Zinn im Ueberschuss vorhanden ist), bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, verdünne die Lösung mit der vierfachen Menge Wasser, dem etwas Salzsäure zugemischt ist, und filtrire. Die klare Lösung giesst man in ein Glas, in welchem sich kleine Stücke metallischen Zinns (oder ein Stanniolblatt) befinden, und bewahrt sie darin bei sorgfältigem Verschluss auf. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregeln, so wird das Reagens bald unbrauchbar, indem das Chlorür in Chlorid übergeht.

*Prüfung.* Das Zinnchlorür muss mit Quecksilberchlorid sogleich eine weisse Fällung von Quecksilberchlorür hervorbringen, mit Schwefelwasserstoff einen dunkelbraunen Niederschlag geben und von Schwefelsäure nicht gefällt oder getrübt werden.

*Anwendung.* Die Neigung des Zinnchlorürs, Sauerstoff aufzunehmen, also Zinnoxyd oder vielmehr, da sich das gebildete Oxyd mit der vorhandenen freien Salzsäure im Entstehungsmoment umsetzt, Zinnchlorid zu bilden, macht es zu einem der kräftigsten Reductionsmittel. Wir bedienen uns desselben im Gang der Analyse zur Entdeckung des Goldes, zu welchem Behuf es zuvor mit etwas Salpetersäure ohne Erwärmung zu mischen ist, und ferner zur Prüfung auf Quecksilber.

## §. 51.

### 15. Goldchlorid ($AuCl_3$).

*Bereitung.* Man übergiesse in einem Kölbchen fein zerschnittenes Gold, welches sowohl mit Silber als mit Kupfer legirt sein darf, mit überschüssigem Königswasser und erwärme gelinde, bis sich nichts mehr löst. War das Gold mit Kupfer legirt, was man an dem braunrothen Niederschlag erkennt, welchen Ferrocyankalium in einer mit Wasser verdünnten Probe der Lösung hervorbringt, so versetzt man die kupferhaltige Goldsolution mit Eisenvitriollösung im Ueberschuss. Das Gold wird reducirt und scheidet sich als feines braunschwarzes Pulver ab; man wäscht es in einem Kölbchen aus, löst es neuerdings in Königswasser, dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne ab und löst den Rückstand in 30 Thln. Wasser. War das Gold mit Silber legirt, so bleibt dieses bei der Behandlung mit Königswasser als Chlorsilber zurück. Man verdampft alsdann gleich die erste Lösung zur Trockne und löst den Rückstand zum Gebrauch auf.

*Anwendung.* Das Goldchlorid hat eine grosse Neigung, sein Chlor abzugeben; es verwandelt daher leicht Chlorüre in Chloride, Oxydule in

Oxyde und Chloride u. s. w. Diese Oxydationen geben sich gewöhnlich durch eine Ausscheidung regulinischen Goldes in Form eines braunschwarzen Pulvers zu erkennen. Im Gang der Analyse dient das Goldchlorid nur zur Erkennung des Zinnoxyduls, in dessen Lösungen es eine purpurrothe Färbung oder Fällung erzeugt, siehe unten §. [illegible].

## §. 52.

### 16 Platinchlorid ($PtCl_2$).

*Bereitung.* Man übergiesse in einem enghalsigen Kolben durch Kochen mit Salpetersäure gereinigte Platinspäne mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure, erwärme gelinde längere Zeit und setze je zuweilen wieder etwas Salpetersäure zu, bis alles Platin gelöst ist. Die Lösung verdampfe man unter Zusatz von Salzsäure im Wasserbade zur Trockne und löse den Rückstand in 10 Thln. Wasser.

*Prüfung.* Das Platinchlorid muss, im Wasserbade zur Trockne verdampft, einen in Weingeist klar löslichen Rückstand liefern.

*Anwendung.* Das Platinchlorid bildet mit dem Chlorkalium und Chlorammonium, nicht aber mit dem Chlornatrium, sehr schwer lösliche Doppelsalze. Es dient daher zur Erkennung des Ammons und des Kali's und ist für das letztere fast unser empfindlichstes Reagens.

## §. 53.

### 17. Zink (Zn).

Man wähle ein gutes destillirtes Zink, welches vor Allem kein Arsen enthalten darf, auf welche Verunreinigung es nach der §. 25. angegebenen Methode geprüft werden muss, schmelze es und giesse es in einem dünnen, unterbrochenen Strahl in ein grosses Gefäss mit Wasser. Das Zink dient zur Entwicklung von Wasserstoffgas, beziehungsweise Arsen- und Antimon-Wasserstoffgas, vergl. §. 124 und §. 127.

## §. 54.

### 18. Eisen (Fe).

Das Eisen reducirt viele Metalle und schlägt sie aus ihren Lösungen regulinisch nieder. Wir gebrauchen es besonders zur Entdeckung des Kupfers, welches sich darauf mit seiner eigenthümlichen Farbe niederschlägt. Zu dieser Prüfung sind alle blanken Eisenflächen, als Messerklingen, Nadeln, Drahtstückchen u. s. w. geeignet.

## §. 55.

### 19. Kupfer (Cu).

Wir wenden es bloss zur Reduction des Quecksilbers an, welches sich darauf als weisser, beim Reiben silberglänzend werdender Ueberzug niederschlägt. Jede abgeschliffene, mit feinem Sand gescheuerte Kupfermünze, überhaupt jede blanke Kupferfläche lässt sich zu diesem Versuche brauchen.

b. Besondere Reagentien, welche vorzugsweise zur Erkennung oder Abscheidung der Säuren dienen.

§. 56.

1. Essigsaures Natron ($NaO, \overline{A}$).

*Bereitung.* Man rührt 1 Theil gereinigtes doppelt kohlensaures Natron (§. 30) mit 4 Thln. Wasser an, fügt Essigsäure zu bis genau neutral, erwärmt um die Kohlensäure auszutreiben und bewahrt zum Gebrauche auf.

*Prüfung.* Das essigsaure Natron darf, wenn es zu einer mit Salzsäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Ammon gesetzt und damit gekocht wird, diese nicht gelb färben.

*Anwendung.* Kommt essigsaures Natron zu einer freien stärkeren Säure, so entsteht ein Natronsalz derselben, während Essigsäure frei wird. Im Gang der Analyse wird es namentlich gebraucht, um phosphorsaures Eisenoxyd, welches in Essigsäure unlöslich ist, aus salzsaurer Lösung zu fällen.

§. 57.

2. Molybdänsaures Ammon.

*Bereitung.* Man röstet fein zerriebenen reinen Molybdänglanz bei mässiger Hitze, bis das schwarze Schwefelmolybdän ganz oder grösstentheils in weisse (so lange noch heiss, gelb erscheinende) Molybdänsäure übergegangen ist, was eine ziemlich lange Zeit erfordert, im Uebrigen aber stets gut gelingt. Da das Reagens nur dann brauchbar wird, wenn es vollkommen frei von Phosphorsäure ist, so empfehle ich, bei kleinerem Bedarf, das Rösten in einem schief liegenden Platintiegel (der davon nicht angegriffen wird) über der Weingeistlampe, bei grösserem in einer gegen Aschenstaub geschützten Muffel vorzunehmen. Die erhaltene Molybdänsäure löst man durch längere Digestion in Ammon. Die so erhaltene farblose Flüssigkeit ist nach dem Filtriren unmittelbar zum Gebrauche geeignet. Der ungelöst bleibende Molybdänglanz dient zur nächsten Operation.

*Prüfung.* Die Auflösung des molybdänsauren Ammons mit Salz- oder Salpetersäure versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Molybdänsäure sich gelöst hat, muss beim Kochen farblos bleiben. Färbt sie sich gelb, so enthält — vorausgesetzt, dass die angewendete Salz- oder Salpetersäure gänzlich rein war — das Reagens Phosphorsäure und ist nicht brauchbar.

*Anwendung.* Die Molybdänsäure bildet mit Phosphorsäure und Ammon eine eigenthümliche Verbindung, welche in Wasser und Säuren sehr schwerlöslich ist. Die heisse Lösung derselben hat eine intensiv gelbe Farbe. Es bietet daher das molybdänsaure Ammon ein ausgezeichnetes Mittel dar, kleine Mengen von Phosphorsäure zu entdecken, vergl. §. 135.

## §. 58.

### 3. Aetzkalk (Ca O).

Man schüttele und digerire frisch bereitetes Kalkhydrat mit kaltem destillirtem Wasser einige Zeit, lasse sich absetzen und hebe die klar abgegossene Flüssigkeit in wohl verschlossenen Gläsern auf. Das Kalkwasser muss Curcumapapier stark braun färben und mit kohlensaurem Kali einen nicht zu geringen Niederschlag geben. Zeigt es diese Eigenschaften nicht mehr, was bald geschieht, wenn es dem Zutritt der Luft ausgesetzt war, so ist es unbrauchbar. — Ausser Kalkwasser halte man auch Kalkhydrat, durch Löschen von gebranntem Kalk mit der Hälfte Wasser zu bereiten, vorräthig.

*Anwendung.* Kalk bildet mit manchen Säuren unlösliche, mit anderen lösliche Salze. Kalkwasser kann daher zur Unterscheidung dieser Säuren dienen, indem es die ersteren fällt, mit den letzteren aber keine Niederschläge hervorbringt. Von den fällbaren Säuren werden manche nur unter gewissen Bedingungen, z. B. beim Kochen (Citronensäure) niedergeschlagen, daher man dieselben durch Abänderung dieser Bedingungen auf eine leichte Weise auch von einander unterscheiden kann. Wir bedienen uns des Kalkwassers insbesondere zur Entdeckung der Kohlensäure, und zur Unterscheidung der Weinsteinsäure und Citronensäure. Das Kalkhydrat dient wie das Aetzkali zum Freimachen des Ammons und ist demselben in vielen Fällen vorzuziehen.

## §. 59.

### 4. Schwefelsaurer Kalk (Ca O, $SO_3$).

*Bereitung.* Man versetze eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium mit verdünnter Schwefelsäure, wasche den entstandenen Niederschlag gut aus, digerire und schüttele ihn längere Zeit mit Wasser, lasse absitzen und bewahre die klare Flüssigkeit zum Gebrauche auf.

*Anwendung.* Der schwefelsaure Kalk bietet — als ein schwer lösliches Salz — ein bequemes Mittel dar, wenn es sich darum handelt, eine in bestimmter Art verdünnte Lösung eines Kalksalzes oder eines schwefelsauren Salzes anzuwenden. Als verdünnte Kalksalzlösung wendet man ihn an zur Entdeckung der Oxalsäure, als verdünnte Lösung eines schwefelsauren Salzes aber bietet er ein sehr geeignetes Mittel zur Unterscheidung des Baryts, Strontians und Kalks (§. 96).

## §. 60.

### 5. Schwefelsaure Magnesia (Mg O, $SO_3$).

*Bereitung.* Man löse käufliches Bittersalz, welches — im Falle es nicht völlig rein sein sollte — umzukrystallisiren ist, in 10 Thln. Wasser auf.

*Anwendung.* Die schwefelsaure Magnesia dient fast ausschliesslich zur Erkennung der Phosphorsäure, da sie aus den wässerigen Lösungen

ihrer Salze bei Gegenwart von Ammon ein fast unlösliches, in seinem Verhalten sehr charakteristisches Doppelsalz (basisch-phosphorsaure Ammon-Magnesia) fällt. Die schwefelsaure Magnesia wird ausserdem zur Prüfung des Schwefelammoniums gebraucht, s. §. 27.

### §. 61.

#### 6. Schwefelsaures Eisenoxydul ($FeO, SO_3$).

*Bereitung.* Man erwärme eine überschüssige Menge rostfreier Nägel oder Eisendrahtes mit verdünnter Schwefelsäure, bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, filtrire die hinlänglich eingeengte Lösung, setze ihr einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und lasse erkalten. Die erhaltenen Krystalle werden mit Wasser, welchem man sehr wenig Schwefelsäure zusetzt, abgewaschen, alsdann getrocknet und aufbewahrt. Sehr gut lässt sich das schwefelsaure Eisenoxydul auch aus der Lösung des Schwefeleisens in verdünnter Schwefelsäure bereiten, welche man bei der Entwicklung des Schwefelwasserstoffs erhält.

*Anwendung.* Das schwefelsaure Eisenoxydul hat eine grosse Begierde in schwefelsaures Eisenoxyd überzugehen, also Sauerstoff aufzunehmen. Es wirkt daher als ein kräftiges Reductionsmittel. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Reduction der Salpetersäure, aus welcher es Stickstoffoxyd abscheidet, indem es ihr 3 Aeq. Sauerstoff entzieht. Da diese Zersetzung von dem Entstehen einer ganz eigenthümlichen, intensiv braunschwarz gefärbten Verbindung des Stickoxyds mit unzersetztem Eisenoxydulsalz begleitet wird, so ist die genannte Reaction zur Entdeckung der Salpetersäure eine besonders charakteristische und empfindliche. — Das schwefelsaure Eisenoxydul dient ausserdem zur Entdeckung der Ferridcyanwasserstoffsäure, mit der es eine Art Berlinerblau erzeugt, und zur Ermittelung des Goldes, welches dadurch aus seinen Lösungen metallisch gefällt wird.

### §. 62.

#### 7. Eisenoxyduloxydlösung ($FeO, SO_3 + Fe_2Cl_3$).

Man hält dieses Reagens nicht vorräthig, sondern bereitet es beim Gebrauch durch Vermischen einer Eisenvitriollösung mit etwas Eisenchlorid. Es dient zur Entdeckung der Blausäure (§. 146.).

### §. 63.

#### 8. Natrium-Palladiumchlorür.

Man löse 5 Theile Palladium in Königswasser (vergleiche §. 52.), setze 6 Theile reines Chlornatrium zu, verdampfe im Wasserbade zur Trockne und löse 1 Theil des zurückbleibenden Doppelsalzes in 12 Theilen Wasser auf. — Die gelbe Lösung bietet ein treffliches Mittel zur Entdeckung und Abscheidung des Jod's, §. 145.

## §. 64.

### 9. Neutrales essigsaures Bleioxyd (PbO, $\bar{A}$).

Die besseren Sorten des im Handel vorkommenden Bleizuckers sind genügend rein. Zum Gebrauch löse man einen Theil in 10 Theilen Wasser.

*Anwendung.* Das Bleioxyd bildet mit sehr vielen Säuren in Wasser unlösliche, zum Theil eigenthümlich gefärbte oder durch charakteristisches Verhalten ausgezeichnete Verbindungen. Es bewirkt daher das essigsaure Bleioxyd in den Lösungen dieser Säuren oder ihrer Salze Niederschläge und trägt zur Charakterisirung und Ausmittelung mehrerer derselben wesentlich bei. So ist namentlich das chromsaure Bleioxyd durch seine gelbe Farbe, das phosphorsaure Bleioxyd durch sein eigenthümliches Verhalten vor dem Löthrohre und das äpfelsaure Bleioxyd durch seine Leichtschmelzbarkeit ausgezeichnet.

## §. 65.

### 10. Wismuthoxydhydrat.

*Bereitung.* Man löse durch Schmelzen mit Schwefelleber oder Salpeter von Arsen befreites Wismuth in verdünnter Salpetersäure, verdünne die Lösung so weit thunlich, ohne einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen, filtrire, verdampfe zur Krystallisation, zerreibe die mit salpetersäurehaltigem Wasser abgewaschenen Krystalle mit Wasser, füge Ammon im Ueberschuss zu, lasse eine Zeit lang digeriren, filtrire, wasche aus und hebe den weissen Niederschlag getrocknet zum Gebrauche auf.

*Prüfung.* Das Wismuthoxydhydrat (statt dessen auch das basisch salpetersaure Wismuthoxyd der Apotheken, sofern es vollkommen arsen- und antimonfrei ist, angewendet werden kann) muss, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, einen Niederschlag liefern, aus dem Ammon und Schwefelammonium nichts aufnehmen, so zwar, dass die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure keine, beziehungsweise eine rein weisse Trübung von Schwefel giebt.

*Anwendung.* Das Wismuthoxyd setzt sich beim Kochen mit alkalischen Auflösungen von Schwefelmetallen mit diesen um, es bilden sich Metalloxyde und Schwefelwismuth. Es ist zu diesen Zerlegungen geeigneter als das zu gleichem Zwecke anwendbare Kupferoxyd, weil man beim Hinzubringen neuer Mengen alsbald erkennt, ob die Zersetzung schon beendigt ist oder nicht. Es hat ausserdem vor dem Kupferoxyd den Vortheil, dass es sich bei Gegenwart organischer Substanzen nicht wie dieses in der alkalischen Flüssigkeit löst und dass es auf reducirbare Sauerstoffverbindungen nicht reducirend wirkt. Es dient uns namentlich zum Ueberführen des arsenigen und des Arsen-Sulfids in die entsprechenden Säuren, zu welchem Behufe Kupferoxyd nicht anwendbar ist, weil es, unter Reduction zu Oxydul, arsenige Säure alsobald in Arsensäure verwandelt.

## §. 66.

### 11. Schwefelsaures Kupferoxyd ($CuO, SO_3$).

*Bereitung.* Sehr reinen Kupfervitriol erhält man aus dem in der Retorte bleibenden Rückstande von der Bereitung des schwefligsauren Natrons (§. 70.). Man übergiesst denselben mit Wasser, erhitzt, filtrirt und lässt krystallisiren.

*Prüfung.* Aus der Kupfervitriollösung soll durch Schwefelwasserstoff alles Fällbare niedergeschlagen werden, so zwar, dass das Filtrat bei Zusatz von Ammon und Schwefelammonium nicht verändert wird.

*Anwendung.* Das schwefelsaure Kupferoxyd findet in der qualitativen Analyse zur Fällung der Jodwasserstoffsäure als Kupferjodür Anwendung. Zu diesem Behufe muss die Lösung von 1 Theil Kupfervitriol mit $2^1/_2$ Thln. schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt werden, sonst scheidet sich die Hälfte des Jods in freiem Zustande aus. Das Eisenoxydul geht dabei in Oxyd über, indem es das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt. — Der Kupfervitriol ist ausserdem als ein zwar empfindliches, aber keineswegs sehr charakteristisches Reagens für arsenige und Arseniksäure im Gebrauch. Zu diesem Zwecke bereitet man sich am besten erst schwefelsaures Kupferoxyd-Ammon, indem man der Lösung des Kupfervitriols Ammon zusetzt, bis der entstandene Niederschlag eben wieder gelöst ist. In anderer Weise jedoch, nämlich unter Zusatz von Kali, angewendet, giebt das schwefelsaure Kupferoxyd ein gutes Mittel ab zur Unterscheidung der arsenigen Säure von der Arsensäure, indem bei Anwesenheit der erstern rothes Kupferoxydul ausgeschieden wird, vergl. §. 127. — Der Kupfervitriol kann endlich zur Entdeckung der Ferrocyanwasserstoffsäure dienen.

## §. 67.

### 12. Salpetersaures Quecksilberoxydul ($Hg_2O, NO_5$).

*Bereitung.* Man übergiesst in einer Porcellanschale 1 Th. Quecksilber mit 1 Th. reiner Salpetersäure, lässt 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen, trennt die entstandenen Krystalle von dem ungelösten Quecksilber und der Mutterlauge und löst sie in Wasser, dem man $^1/_{16}$ Salpetersäure zugesetzt hat, durch Abreiben in einer Reibschale. Die filtrirte Lösung bewahre in einer Flasche auf, deren Boden mit Quecksilber bedeckt ist.

*Anwendung.* Das salpetersaure Quecksilberoxydul wirkt dem entsprechenden Silbersalze analog. Es schlägt erstens viele Säuren nieder, insbesondere die Wasserstoffsäuren, und es dient zweitens zur Erkennung mehrerer leicht oxydirbarer Körper, z. B. der Ameisensäure, da die Oxydation derselben auf Kosten des Sauerstoffs des Quecksilberoxyduls von der sehr charakteristischen Ausscheidung metallischen Quecksilbers begleitet ist.

## §. 68.

### 13. Quecksilberoxyd (HgO).

Man zerreibt das käufliche Quecksilberoxyd, nachdem man es, um das Stäuben zu verhüten, mit etwas Alkohol befeuchtet hat, zu einem möglichst feinen Pulver und bewahrt dieses zum Gebrauche auf. Das Quecksilberoxyd bietet, da es sich nur bei Gegenwart der Blausäure in einer alkalischen Flüssigkeit löst, zur Entdeckung dieser Säure ein sicheres Mittel (vergleiche §. 146.). Das Quecksilberoxyd zersetzt ferner das Chlormagnesium, wenn es mit seiner Lösung abgedampft und der Rückstand gelinde geglüht wird, vollständig, es bildet sich Quecksilberchlorid und Magnesia. Dies Verhalten gestattet eine genaue Scheidung der Magnesia von Kali und Natron.

## §. 69.

### 14. Quecksilberchlorid (Hg Cl).

Es kommt im Handel hinlänglich rein vor. Zum Gebrauche löse man einen Theil in 16 Thln. Wasser.

*Anwendung.* Das Quecksilberchlorid bringt mit verschiedenen Säuren, z. B. mit der Jodwasserstoffsäure, eigenthümlich gefärbte Niederschläge hervor, ist aber nichtsdestoweniger zur Charakterisirung der Säuren eins der entbehrlichsten Reagentien. — Es wirkt ausserdem als Oxydationsmittel und giebt uns die Anwesenheit leicht oxydirbarer Körper, z. B. des Zinnoxyduls, durch die Abscheidung von Quecksilberchlorür zu erkennen.

## §. 70.

### 15. Schwefligsaures Natron.

*Bereitung.* Erhitze 5 Th. zerschnittenes Kupferblech mit 20 Th. englischer Schwefelsäure in einem Kolben, leite das sich entwickelnde schwefligsaure Gas erst durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche, sodann in einen Kolben, welcher 4 Th. gereinigtes doppelt kohlensaures Natron (§. 30.) und 20—30 Th. Wasser enthält und nicht viel mehr als halb angefüllt ist, bis bei weiterem Einleiten keine Kohlensäureentwicklung mehr erfolgt. Die Lösung bewahre in gut verschlossenem Glase.

*Prüfung.* Das schwefligsaure Natron, mit reiner Schwefelsäure zur Trockne verdampft, muss, unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure, einen Rückstand liefern, dessen wässerige Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht verändert und beim Kochen mit einer mit Salzsäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Ammon nicht gelb gefärbt wird.

*Anwendung.* Die schweflige Säure hat ein grosses Bestreben, durch Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure überzugehen. Sie ist daher eines unserer kräftigsten Reductionsmittel. Eben so wirkt das haltbarere schwefligsaure Natron bei Säurezusatz. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Ueberführung der Arsensäure in arsenige Säure, der Chromsäure in Chromoxyd und des Eisenoxyds in Eisenoxydul.

## §. 71.
### 16. Chlor (Cl).

*Bereitung.* Man füllt einen Glasballon bis in den Hals mit, vom Pulver durch Absieben befreiten, bohnengrossen Stücken von Braunstein, giesst alsdann eine der zu entwickelnden Chlormenge entsprechende Quantität rohe Salzsäure zu (doch darf sie den Kolben nicht über die Hälfte anfüllen) und erwärmt gelinde im Wasserbad. Das sich reichlich und gleichmässig entwickelnde Chlorgas leitet man erst durch ein etwas Wasser enthaltendes Waschglas, sodann in eine mit kaltem Wasser gefüllte Flasche bis zur Sättigung. Das erhaltene Chlorwasser muss im Keller und gegen alles Licht geschützt aufbewahrt werden, da es sich ohne diese Vorsicht bald vollständig zersetzt, d. h. unter Sauerstoffentwicklung (von zersetztem Wasser herrührend) in verdünnte Salzsäure übergeht. Kleinere Vorräthe zum Gebrauch im Laboratorium hebt man am besten in einem Fläschchen auf, welches durch ein Futteral von Pappe vor dem Lichteinfluss bewahrt ist. — Chlorwasser, welches nicht mehr stark riecht, ist zu verwerfen.

*Anwendung.* Das Chlor hat sowohl zu Metallen, als auch zu Wasserstoff grössere Verwandtschaft als das Jod und Brom. Wir haben daher an dem Chlorwasser ein gutes Mittel, das Jod und Brom aus ihren Verbindungen auszutreiben. Da freies Chlor mit Brom Chlorbrom und mit Jod Chlorjod bildet und diese Verbindungen ein anderes Verhalten zeigen, als die ungebundenen Metalloide, so hat man sich in gewissen Fällen, z. B. bei der Prüfung auf Jod mit Stärkemehl (§. 145.), vor einem Zusatz des Chlorwassers im Ueberschuss sehr zu hüten. — Das Chlor dient ausserdem zur Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Eisenoxyduls in Eisenoxyd etc., so wie auch zur Zerstörung organischer Substanzen, indem es bei Gegenwart derselben vorhandenem Wasser seinen Wasserstoff entzieht, so dass der frei werdende Sauerstoff sich mit den Pflanzenstoffen verbinden und so eine Zersetzung derselben bewirken kann. Behufs dieser letztern Anwendung entwickelt man am zweckmässigsten das Chlor erst in der Flüssigkeit, welche die organischen Substanzen enthält, indem man ihr Salzsäure zusetzt, sie zum Kochen erhitzt und alsdann chlorsaures Kali hinzufügt. Es entsteht Chlorkalium, Wasser, freies Chlor und zweifach chlorsaure chlorige Säure, welche dem Chlor ähnlich wirkt.

## §. 72.
### 17. Indigolösung.

*Bereitung.* Man erwärmt einen Theil gepulverten Indigo's mit 7 Thln. rauchender Schwefelsäure. Die erhaltene Lösung verdünne man zum Gebrauche mit so viel Wasser, dass die Flüssigkeit hellblau erscheint.

*Anwendung.* Indigo wird beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt,

es bilden sich Oxydationsproducte von gelber Farbe. Er dient daher zur Entdeckung der Salpetersäure. — Nicht minder geeignet ist die Indigolösung zur Entdeckung der Chlorsäure (vergl. §. 150) und des freien Chlors.

§. 73.

18. Stärkekleister.

*Bereitung.* Man reibe gewöhnliche Stärke mit kaltem Wasser an und erhitze alsdann unter Umrühren zum Kochen. Der Kleister sei gleichförmig und so dünn, dass er fast fliesst.

*Anwendung.* Stärke bildet beim Zusammenkommen mit freiem Jod eine eigenthümliche blauschwarze Verbindung, deren Farbe so intensiv ist, dass sie noch auf's Deutlichste erkannt werden kann, auch wenn die Substanzen im höchst verdünnten Zustande mit einander in Berührung kommen. Es ist daher der Stärkekleister zur Entdeckung des freien Jods ein unübertreffliches Reagens. Weit weniger empfindlich ist es für Brom, da die feuergelbe Farbe des Bromamylums lange nicht so charakteristisch und intensiv ist, wie die des Jodstärkemehls.

---

## B. Reagentien auf trocknem Wege.

### I. Aufschliessungs- und Zersetzungsmittel.

§. 74.

1. Mischung von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali ($NaO, CO_2 + KO, CO_2$).

*Bereitung.* Man digerire 10 Theile gepulverten gereinigten Weinstein mit 10 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure unter öfterem Umrühren einige Stunden lang im Wasserbade, bringe die Masse auf einen nur in der Spitze mit einem kleinen Filter versehenen Trichter, lasse abtropfen, bedecke mit einer mit aufstehenden Rändern versehenen runden Scheibe langsam filtrirenden Papiers und wasche, indem man auf dieses wiederholt kleine Portionen kalten Wassers giesst, aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nach Zusatz von Salpetersäure durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird. — Den so von Kalk (und Phosphorsäure) befreiten Weinstein trockne, menge alsdann 2 Th. desselben mit 1 Th. reinem salpetersaurem Kali (§. 77), trage das völlig trockne Gemenge portionenweise in einen blankgescheuerten, zum gelinden Glühen erhitzten gusseisernen Topf und erhitze denselben nach geschehener Verpuffung stark, bis eine vom Rande genommene Probe mit Wasser eine ganz farblose Lösung liefert. — Die verkohlte Masse zerreibe mit Wasser, filtrire, wasche etwas aus und verdampfe die Lösung in einer Porzellan-, besser Silberschale, bis sie sich mit einer bleibenden Salzhaut bedeckt. Man lässt jetzt unter beständigem

Umrühren abkühlen, bringt die Krystalle des kohlensauren Kali's auf einen Trichter, lässt gut abtropfen, wäscht ein wenig aus, bringt die Krystalle in einer Silber- oder Porzellanschale zur staubigen Trockne und hebt sie in einem wohlverschlossenen Gefässe auf. — Die Mutterlauge liefert, verdampft, ein Spuren von Thonerde und Kieselsäure enthaltendes, zu sehr vielen Zwecken ganz brauchbares Präparat.

Von dem erhaltenen reinen kohlensauren Kali mische 13 Th. genau mit 10 Th. reinem wasserfreiem kohlensaurem Natron und bewahre das Gemenge in gut verschlossenem Glase auf. — Direct lässt sich die fragliche Mischung bereiten, indem man 20 Th. reinen Weinstein mit 9 Th. reinem salpetersaurem Natron verpufft und die wie oben gewonnene Lauge zur Trockne verdampft. — Die Prüfung des Salzes ist wie die des kohlensauren Natrons (§. 30) vorzunehmen.

*Anwendung.* Wird Kieselsäure oder eine kieselsaure Verbindung mit etwa 4 Thln., also mit einem Ueberschuss, von kohlensaurem Kali oder Natron geschmolzen, so bildet sich, indem Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht, basisch kieselsaures Alkali, welches als eine in Wasser lösliche Verbindung von etwa ausgeschiedenen Metalloxyden getrennt werden kann, und aus dem Salzsäure die Kieselsäure als Hydrat abscheidet. — Schmilzt man ein fixes kohlensaures Alkali mit schwefelsaurem Baryt, Strontian oder Kalk zusammen, so entstehen kohlensaure alkalische Erden und schwefelsaures Alkali, in welchen Verbindungen jetzt sowohl die Base als die Säure der früher unlöslichen Salze mit Leichtigkeit erkannt werden kann. — Wir bedienen uns jedoch zum Aufschliessen der unlöslichen kieselsauren und schwefelsauren Verbindungen weder des kohlensauren Kali's noch der Soda, sondern obengedachter Mischung beider, weil diese einen weit niedrigeren Schmelzpunkt als ihre beiden Bestandtheile hat und so ein Aufschliessen der erwähnten Verbindungen über der Berzelius'schen Lampe leicht möglich macht. Das Aufschliessen mit den kohlensauren Alkalien wird, wenn keine reducirbaren Metalloxyde zugegen sind, stets im Platintiegel vorgenommen.

## §. 75.

### 2. Barythydrat (BaO, HO).

*Bereitung.* Man erhitzt die nach §. 48 erhaltenen Barytkrystalle in einem Porzellanschälchen bei gelinder Hitze, bis alles Krystallwasser ausgetrieben ist, zerreibt die zurückbleibende weisse Masse und hebt sie zum Gebrauche in einem wohl verschlossenen Glase auf.

*Anwendung.* Das Barythydrat schmilzt in gelinder Rothglühhitze ohne sein Wasser zu verlieren. — Schmilzt man nun kieselsaure Verbindungen mit etwa ihrem vierfachen Gewichte Barythydrat zusammen, so setzen sich dieselben mit dem Baryt um, es bildet sich überbasisch kieselsaurer Baryt und die Oxyde werden in Freiheit gesetzt. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne und digerirt den *Rückstand* mit Salzsäure, so bleibt die Kieselsäure

zurück, die Oxyde kommen als Chlormetalle in Lösung. — Man bedient sich des Barythydrats zum Aufschliessen, wenn man kieselsaure Verbindungen auf Alkalien prüfen will. — Es verdient dem zu gleichem Behufe anwendbaren kohlensauren oder salpetersauren Baryt vorgezogen zu werden, weil dabei nicht wie bei jenem eine sehr hohe Temperatur erfordert, noch wie bei diesem durch in der Masse sich entwickelndes Gas ein Spritzen veranlasst wird. — Das Aufschliessen mit Barythydrat geschieht in Silber- oder Platintiegeln.

§. 76.

3. Fluorbaryum (Ba Fl).

*Bereitung.* Man bringe in eine mehr hohe als breite Bleibüchse 1 Thl. gepulverten Flussspath und 2 Thle. englische Schwefelsäure (die Büchse werde dadurch nur zu $^1/_3$ gefüllt), rühre mit einem Bleirohr um, setze den, am besten conisch eingepassten, mit einem Gasleitungsrohr von Blei versehenen Bleideckel auf, verstreiche die Fugen mit Bolus, erwärme direct über gelindem Kohlenfeuer und leite das entweichende Fluorwasserstoffgas in eine etwa 3 Theile Wasser enthaltende, in einem Gefässe mit kaltem Wasser stehende Bleiflasche. Die so erhaltene, nicht völlig reine Flusssäure giesse in eine Lösung von 2,5 Thln. Chlorbaryum in der zehnfachen Menge Wasser, füge Ammon hinzu bis neutral und lasse den Niederschlag sich absetzen. Sollte in der überstehenden Flüssigkeit durch Chlorbaryum noch ein Niederschlag entstehen, so füge noch so viel Chlorbaryumlösung zu, bis dies nicht mehr der Fall ist. Den Niederschlag von Fluorbaryum wasche durch Decantiren, zuletzt auf dem Filter aus und trockne ihn.

*Anwendung.* Das Fluorbaryum ist eigenen Versuchen zufolge ein sehr bequemes Mittel, in Säuren unlösliche Silicate zu zerlegen. Die Zersetzung geschieht, indem man in einem Platintiegel oder einer Platinschale 1 Thl. des höchst fein gepulverten Silicates mit 5 Thln. Fluorbaryum mengt, so viel reine Schwefelsäure zusetzt, dass ein dicker Brei entsteht, und anfangs gelinde, zuletzt stark erhitzt, bis keine Dämpfe (weder solche von Kieselfluor und Fluorwasserstoff, noch solche von Schwefelsäurehydrat) mehr entweichen (vergl. §. 138). Wir bedienen uns desselben hauptsächlich, um Alkalien in unlöslichen Silicaten nachzuweisen. Es ist zu diesem Behufe dem Barythydrat vorzuziehen. Statt des Fluorbaryums kann man auch fein gepulverten reinen Flussspath anwenden, doch ist derselbe in der Anwendung weniger bequem, weil der entstehende Gyps viel hinderlicher ist, als der völlig unlösliche schwefelsaure Baryt.

§. 77.

4. Salpetersaures Natron ($NaO, NO_5$).

*Bereitung.* Man löse käufliches salpetersaures Natron in möglichst wenig Wasser in der Siedehitze, filtrire durch ein in einem erwärmten

Porzellantrichter enthaltenes, leicht durchlassendes Filter in eine Porzellanschale und rühre bis zum Erkalten. Das Krystallmehl bringe man auf einen mit Baumwolle lose verstopften Trichter, lasse abtröpfeln, drücke fest, ebene die Oberfläche, bedecke sie mit einer Scheibe schlecht filtrirenden Papiers mit aufstehenden Rändern und giesse so lange Wasser in kleinen Portionen und geeigneten Zeitabschnitten auf, bis das abtröpfelnde Waschwasser durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird. — Das getrocknete Pulver bewahre in einem Glase auf. — (Ganz auf dieselbe Art wird auch der zur Darstellung des reinen kohlensauren Kali's dienende Kalisalpeter gereinigt).

*Prüfung.* Eine Lösung des salpetersauren Natrons darf weder durch Silber-, noch durch Baryt-Lösung getrübt, noch durch kohlensaures Natron gefällt werden.

*Anwendung.* Das salpetersaure Natron dient, indem es beim Erhitzen mit verbrennlichen Substanzen Sauerstoff an dieselben abgiebt, als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Ueberführung mehrerer Schwefelmetalle, besonders des Schwefelzinns, Schwefelantimons und Schwefelarsens, in Oxyde und Säuren; — ferner zur schnellen und vollständigen Verbrennung organischer Körper. Zur Erreichung des letzteren Zweckes verdient das durch Sättigung von Salpetersäure mit kohlensaurem Ammon zu erhaltende salpetersaure Ammon zuweilen den Vorzug.

## II. Löthrohrreagentien.

### §. 78.

#### 1. Kohle (C).

Man kann zu Löthrohrversuchen jede vollständig durchgebrannte Holzkohle brauchen. Die Kohle des Fichten- oder Lindenholzes ist jedoch anderen Sorten vorzuziehen. Man wähle glatte Stücke aus, da die knorrigen beim Erhitzen spritzen und die Proben wegschleudern.

*Anwendung.* Die Kohle dient hauptsächlich als Unterlage bei Löthrohrproben (s. oben §. 13). Folgende Eigenschaften sind es, welche sie in dieser Beziehung so werthvoll machen: erstens ihre Unschmelzbarkeit; — zweitens ihr geringes Leitungsvermögen für Wärme, welches gestattet, dass eine Probe auf der Kohle stärker, als auf jeder anderen Unterlage erhitzt werden kann; — drittens ihre Porosität, wodurch sie leichtschmelzbare Körper, z. B. Borax, Soda u. s. w., einsickern lässt, während unschmelzbare auf ihrer Oberfläche zurückbleiben; — viertens ihre Fähigkeit oxydirte Körper zu reduciren, wodurch sie zur Reduction der Oxyde durch die innere Löthrohrflamme mitwirkt. — Die Kohle dient ferner zur Reduction der arsenigen Säure, indem sie derselben in der Glühhitze den Sauerstoff entzieht. Zu diesem Behuf wendet man die Kohle in Form kleiner Splitter an, welche — da sie keine Feuchtigkeit enthalten dürfen — durch Zerklopfen eines frisch ausgeglühten Kohlenstückchens zu bereiten sind.

## §. 79.

### 2. Kohlensaures Natron ($NaO, CO_2$).

*Bereitung.* Siehe oben §. 30.

*Anwendung.* Die Soda dient uns erstens zur Begünstigung der Reduction oxydirter Körper durch die innere Löthrohrflamme. Indem sie schmilzt, bringt sie die Oxyde mit der Kohlenunterlage in innigste Berührung und gestattet der Löthrohrflamme mit allen Theilen der Probe zusammenzutreffen. Durch ihre Materie, durch Umsetzung ihrer Bestandtheile wirkt sie hierbei mit; (nach R. Wagner in Folge der Bildung von Cyannatrium). — War die Probe sehr gering, so befindet sich das reducirte Metall oft in den Poren der Kohle. Man gräbt alsdann die um das Grübchen befindlichen Theile derselben mit einem Messer heraus, zerreibt Alles in einem Mörserchen und schlämmt die Kohle von den Metalltheilen ab, welche alsdann, je nach ihrer Natur, als Pulver oder als ausgeplattete Flitterchen sichtbar werden.

In manchen Fällen, z. B. zur Reduction des Zinnoxyds setzt man der Soda, um die Masse leichter schmelzbar zu machen, mit Vortheil etwas Borax zu. — Die Soda wirkt zweitens als Auflösungsmittel. Zur Prüfung, ob Körper in Soda löslich sind, bedient man sich am liebsten des Platindrahts als Unterlage. Man macht zu diesem Ende die Probe mit etwas Soda und Wasser zu einem Teige, bringt diesen auf das Oehr des Platindrahts und erhitzt. Von den Basen lösen sich nur wenige in schmelzender Soda, die Säuren hingegen werden leicht gelöst. Die Kieselsäure unterscheidet sich von allen übrigen dadurch, dass das Glas, welches dieselbe mit Soda bildet, beim Erkalten klar bleibt, wenn nämlich die richtigen Verhältnisse beider Bestandtheile getroffen sind. — Die Soda dient ferner als Zersetzungs- und Aufschliessungsmittel, und zwar vorzüglich für unlösliche schwefelsaure Salze, mit welchen sie die Säure tauscht, wobei gleichzeitig eine Reduction des gebildeten schwefelsauren Natrons zu Schwefelnatrium stattfindet; für Schwefelarsen, mit dem sie sich beim Zusammenschmelzen zu Schwefelarsen-Schwefelnatrium und arsenig- oder arsensaurem Natron umsetzt und dasselbe also in eine Form bringt, in der es durch Wasserstoff reducirbar ist. — Zur Entdeckung des Mangans ist endlich die Soda das empfindlichste Reagens auf trocknem Wege, indem sie, mit einer Mangan enthaltenden Substanz in der äusseren Flamme zusammengeschmolzen, in Folge der Entstehung mangansauren Natrons eine grüne, unklare Perle bildet.

## §. 80.

### 3. Cyankalium (KCy).

Seine Bereitung siehe oben §. 41.

*Anwendung.* Das Cyankalium ist auf trocknem Wege ein so starkes Reductionsmittel, dass es in seiner Wirkung fast alle übrigen übertrifft, und zwar scheidet es nicht nur aus den meisten Sauerstoffverb

ungen, sondern auch aus Schwefelverbindungen die Metalle ab, indem sich im ersteren Falle durch Sauerstoffaufnahme cyansaures Kali, im letzteren Schwefelcyankalium bildet. Es lassen sich durch dieses Reagens aus Körpern, wie antimonige Säure, Schwefelantimon, Eisenoxyd u. s. w, auf die leichteste Weise (gewöhnlich schon im Porzellantiegel über der Weingeistlampe) regulinische Metalle darstellen. Ihre Abscheidung wird durch die Leichtflüssigkeit des Cyankaliums sehr begünstigt. In der Analyse ist es uns von ganz besonderer Wichtigkeit zur Reduction arsenigsaurer und arseniksaurer Salze und namentlich des Schwefelarsens; das Nähere siehe §. 127. — Als Löthrohrreagens ist das Cyankalium ebenfalls sehr wichtig. Seine Wirkung ist höchst energisch. Körper, wie Zinnoxyd, Schwefelzinn u. s. w., welche, um mit Soda reducirt zu werden, schon einer guten Flamme bedürfen, reduciren sich mit Cyankalium mit grösster Leichtigkeit. Man wendet bei Löthrohrversuchen immer ein Gemenge von gleichen Theilen Soda und Cyankalium an, da das Cyankalium allein zu leicht schmilzt. Dieses Gemenge hat ausser dem Vorzug einer kräftigeren Wirkung vor der Soda noch den voraus, dass es sich äusserst leicht in die Kohle zieht, so dass die Metallkügelchen in grösster Reinheit sichtbar werden.

## §. 81.

### 4. Doppelt borsaures Natron (Borax) ($NaO, 2BO_3$).

Man prüfe käuflichen Borax, ob seine Lösung durch kohlensaures Natron gefällt wird, oder ob in derselben nach Zusatz von Salpetersäure durch Baryt- und Silberlösung Niederschläge entstehen. Bewirken die angegebenen Reagentien keine Verändernng, so ist der Borax rein, entsteht durch eins oder das andere eine Trübung oder Fällung, so muss er umkrystallisirt werden. Den reinen krystallisirten Borax erhitze man in einem Platintiegel gelinde, bis er sich nicht mehr weiter aufbläht, zerreibe denselben und hebe ihn zum Gebrauch auf.

*Anwendung.* Die Borsäure zeigt, wenn sie schmelzend mit Oxyden in Berührung kommt, eine grosse Verwandtschaft zu denselben. Sie verbindet sich daher erstens direct mit Oxyden, zweitens treibt sie minder starke Säuren aus ihren Salzen aus, und drittens disponirt sie Metalle, Schwefel- und Haloidverbindungen bei Mitwirkung der äussern Löthrohrflamme zur Oxydation, um sich mit den Oxyden verbinden zu können. — Die gebildeten borsauren Oxyde schmelzen meistens schon an und für sich, sie schmelzen aber weit leichter mit borsaurem Natron zusammen, indem dasselbe entweder nur als Flussmittel, oder durch Bildung von Doppelsalzen wirkt. — Im sauren borsauren Natron haben wir erstlich freie Borsäure, zweitens borsaures Natron, wir haben demnach darin beide Bedingungen vereinigt, wodurch, wie angeführt, Oxyde, Sulphurete, Metalle u. s. w. zur Auflösung und Schmelzung gebracht werden, und es ist daher der Borax für uns als Löthrohrreagens von grösster Wichtigkeit. Als Unterlage wählt man bei seinem Gebrauche meistens

Platindraht; macht zu dem Ende das Oehr desselben glühend, taucht es in das Boraxpulver und bringt in die äussere Flamme, wodurch man eine farblose Perle erhält. An diese befestigt man nun, indem man sie noch heiss, oder indem man sie befeuchtet mit der Probe in Berührung bringt, ein wenig derselben, setzt neuerdings erst der Flamme der Weingeistlampe, dann der Löthrohrflamme aus und beobachtet die Erscheinungen. Folgende Punkte sind dabei besonders in's Auge zu fassen: erstens, ob sich der Körper zur klaren Perle löst oder nicht, und ob eine klare Perle beim Erkalten ihre Durchsichtigkeit behält oder nicht; — zweitens, ob eine solche Perle eine bestimmte Farbe zeigt, was in vielen Fällen, z. B. beim Kobalt, zur augenblicklichen, sichern Erkennung führt, — und drittens, ob die Perlen in äusserer und innerer Flamme gleiches oder verschiedenes Verhalten zeigen. Erscheinungen letzterer Art sind von dem Uebergange höherer Oxydationsstufen in niederere oder auch in Metall abhängig und für einzelne Körper besonders bezeichnend.

§. 82.

5. Phosphorsaures Natron-Ammon (Phosphorsalz) ($PO_5$, NaO, $NH_4O$, HO).

*Bereitung.* Man erhitzt 6 Thle. phosphorsaures Natron und 1 Thl. reinen Salmiak mit 2 Thln. Wasser zum Sieden und lässt erkalten. Die Krystalle des Doppelsalzes, welche man dadurch erhält, reinigt man durch Umkrystallisiren von dem ihnen anhängenden Chlornatrium. Man trocknet sie alsdann und bewahrt sie zerrieben auf.

*Anwendung.* Wird phosphorsaures Natron-Ammon erhitzt, so entweicht mit dem Wasser das Ammon. Es bleibt also alsdann eine Verbindung, welche in Bezug auf Zusammensetzung (freie Säure und leichtschmelzbares Salz) dem Borax sehr nahe steht. Die Wirkung des Phosphorsalzes ist daher der des sauren borsauren Natrons ganz analog. Da jedoch die Erfahrung lehrt, dass die Gläser, welche es mit vielen Körpern bildet, schöner und deutlicher gefärbt sind, als die des Boraxes, so wird es diesem in vielen Fällen als Auflösungs- und Flussmittel vorgezogen. — Bei Anwendung des Phosphorsalzes bedient man sich ebenfalls des Platindrahtes als Unterlage, wobei zu berücksichtigen, dass man das Oehr desselben klein und schmal machen muss, widrigenfalls die Perle nicht daran haftet. Man verfährt im Uebrigen, wie beim Borax angegeben ist.

§. 83.

6. Salpetersaures Kobaltoxydul (CoO, $NO_5$).

*Bereitung.* Erhitze fein zerriebenen Glanzkobalt mit Salpetersäure, bis der Rückstand völlig weiss geworden ist, verdampfe im Wasserbade zur Trockne, behandle mit Wasser, filtrire, setze zur Lösung etwas Essigsäure, dann so viel kohlensaures Kali, bis eben das Kobalt anfängt niederzufallen (durch die rothe Farbe des Niederschlages zu erkennen), erhitze zum Sieden, erhalte einige Zeit darin, filtrire das arsenig- und

arsensaure Eisenoxyd ab, versetze die Lösung mit einer heiss gesättigten Auflösung von saurem kleesaurem Kali und lasse in gelinder Wärme stehen, bis die Flüssigkeit farblos geworden. Das niedergefallene oxalsaure Kobaltoxydul wasche gut aus, koche es mit kohlensaurer Kalilösung (wodurch es sogleich zersetzt wird), filtrire das entstandene kohlensaure Kobaltoxydul ab, wasche es auf's Sorgfältigste mit siedendem Wasser aus, löse es in verdünnter Salpetersäure unter Vermeidung eines erheblichen Ueberschusses, behandle die Lösung — sofern nöthig, was an einer Probe zu ersehen — mit Schwefelwasserstoff, lasse stehen, filtrire ab, koche und hebe die jetzt reine (höchstens noch eine Spur Nickel enthaltende) Lösung auf.

*Prüfung.* Die Kobaltlösung muss frei von fremden Metallen und namentlich auch von alkalischen Salzen sein; fällt man sie mit Schwefelammonium, so darf das Filtrat — auf Platin verdampft — keinen fixen Rückstand lassen.

*Anwendung.* Das Kobaltoxydul geht beim Glühen mit einigen unschmelzbaren Körpern eigenthümlich gefärbte Verbindungen ein und kann daher zu ihrer Erkennung dienen. Die Körper, welche dadurch entdeckt werden können, sind Zinkoxyd, Thonerde und Magnesia, siehe unten.

---

## Dritter Abschnitt.

# Verhalten der Körper zu Reagentien.

### §. 84.

Die qualitative Analyse beruht, wie oben erwähnt worden, im Allgemeinen darauf, dass man Versuche macht, die unbekannten Bestandtheile eines Körpers in neue, ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften nach bekannte Formen überzuführen, um aus diesen alsdann auf die Bestandtheile schliessen zu können. — Mit solchen Versuchen verhält es sich wie überhaupt mit allen Fragen; sie sind um so besser, je gewisser sie zu einem bestimmten Resultate, gleichgültig ob dasselbe positiver oder negativer Natur ist, führen müssen. Wie uns aber eine Frage nicht klüger macht, wenn wir die Sprache, in der uns die Gegenrede wird, nicht verstehen, so kann uns auch ein Versuch nichts nützen, wenn wir die Ausdrucksweise nicht kennen, in welcher die Beantwortung erfolgt, wenn wir also nicht wissen, welcher Schluss daraus zu ziehen ist, im Falle ein Reagens einen Körper unverändert lässt, oder im Falle es beim Zusammentreffen mit demselben einen Niederschlag, eine Färbung oder eine sonstige Erscheinung hervorruft.

Bevor daher zur Analyse selbst geschritten werden kann, ist es unerlässliche Bedingung, dass man die Formen und Verbindungen der Körper, welche dann als bekannt angenommen werden sollen, auch wirklich völlig kenne. Eine solche völlige Bekanntschaft beruht aber erstens auf einem Wissen und Verstehen der Bedingungen, die zum Entstehen der neuen Verbindungen, überhaupt zum Eintreten der verschiedenen Reactionen nothwendig sind, und zweitens auf einer sinnlichen Einprägung der Farbe, Form, überhaupt der physikalischen Eigenschaften, welche die neuen Verbindungen charakterisiren. Es ist daher dieser Abschnitt nicht bloss durchzustudiren, sondern vor Allem auch durchzuexperimentiren.

Um das Verhalten der Körper zu Reagentien kennen zu lernen, werden häufig die Körper einzeln nach einander vorgenommen und ihre charakteristischen Reactionen angegeben. Zweckmässiger für den Anfänger dürfte aber die folgende Darstellung erscheinen, welche diejenigen Körper, die in vieler Beziehung Analogieen zeigen, in Gruppen zusammenfasst und so durch ein Gegenüberstellen der Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten die letzteren so viel wie möglich in's Licht setzt.

## A. Verhalten der Metalloxyde und ihrer Radicale*).

### §. 85.

#### Erste Gruppe.

#### Kali, Natron, Ammon.

*Eigenschaften der Gruppe.* Die Alkalien sind im reinen (kaustischen) Zustande, als Schwefelverbindungen und als kohlensaure Salze in Wasser löslich. Es schlagen sich daher dieselben weder im reinen, noch im kohlensauren Zustande gegenseitig nieder, noch werden sie durch Schwefelwasserstoff unter irgend einer Bedingung gefällt. — Die Lösungen der reinen Alkalien sowohl, als die ihrer Schwefelverbindungen und kohlensauren Salze, bläuen geröthetes Lackmuspapier und bräunen Curcumapapier im höchsten Grade.

#### *Besondere Reactionen.*

### §. 86.

#### a. Kali (KO).

1) Das Kali, sein Hydrat und seine Salze sind bei gemässigter Hitze einer Weingeistlampe nicht flüchtig. Das Kali und sein Hydrat zerfliessen an der Luft. Die entstehenden ölartigen Flüssigkeiten erhärten nicht durch Anziehen von Kohlensäure.

2) Die Kalisalze lösen sich fast alle leicht in Wasser. Sie sind fast-

---

*) Das Verhalten der Metalle habe ich nur bei den Körpern angeführt, welche *im metallischen* Zustande bei analytischen Arbeiten häufiger vorkommen.

s, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Die neutralen Kalisalze mit starm Säuren verändern Pflanzenfarben nicht. Kohlensaures Kali krystallirt schwierig, zerfliesst an der Luft. Schwefelsaures Kali enthält kein Wasser, verändert sich an der Luft nicht.

3) *Platinchlorid* erzeugt in den neutralen und sauren Lösungen der Kalisalze einen gelben, krystallinischen, schweren Niederschlag von Kaliumplatinchlorid (KCl, $PtCl_2$), und zwar in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnten nach einiger, oft erst nach längerer Zeit. Alkalische Lösungen sind vor Zusatz des Platinchlorids mit Salzsäure anzusäuern. In Wasser ist der Niederschlag schwer löslich, freie Säuren erhöhen seine Löslichkeit nicht erheblich, Alkohol löst ihn nicht. Es zeigt daher das Platinchlorid Kalisalze mit ganz besonderer Schärfe an, wenn dieselben in Weingeist gelöst sind. Am empfindlichsten ist die Reaction, wenn man die wässerige Lösung des Kalisalzes mit Platinchlorid im Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft und den Rückstand alsdann mit Weingeist übergiesst, wobei das Kaliumplatinchlorid ungelöst zurückbleibt. Man hüte sich vor der Verwechselung desselben mit Ammoniumplatinchlorid (§. 88. 4).

4) *Weinsteinsäure* erzeugt in neutralen oder alkalischen Auflösungen der Kalisalze (in welch' letzterm Falle das Reagens bis zur stark sauren Reaction zuzusetzen ist) einen weissen, sich schnell zu Boden setzenden, körnig krystallinischen Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali (K O, $\overline{T}$ + HO, $\overline{T}$), und zwar in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnten oft erst nach längerer Zeit. Heftiges Umschütteln oder Umrühren der Flüssigkeit befördert das Entstehen des Niederschlages bedeutend, freie Alkalien und freie Mineralsäuren lösen denselben auf, in kaltem Wasser ist er schwer löslich, ziemlich leicht löslich in heissem. Will man saure Lösungen mit Weinsteinsäure auf Kali prüfen, so muss die freie Säure erst, wenn thunlich, durch Abdampfen und Glühen verjagt, oder aber durch Zusatz von reinem oder kohlensaurem Natron neutralisirt werden.

5) Werden Kalisalze (am besten Chlorkalium) mittelst eines Platindrahts in die Spitze der innern *Löthrohrflamme* gehalten, so färbt sich die äussere Flamme, in Folge einer Reduction und einer Wiederoxydation des gebildeten Kaliums, violett. Bei phosphorsaurem und borsaurem Kali ist die Reaction kaum bemerkbar. Gegenwart von Natron verdeckt sie gänzlich. Decrepitirende Salze zerreibt man und befestigt sie mit etwas Wasser am Platindraht.

6) Erhitzt man ein Kalisalz (am besten Chlorkalium) mit wenig Wasser, setzt *Alkohol* zu, erhitzt diesen und zündet ihn an, so erscheint die Flamme violett. Anwesenheit von Natron lässt auch diese Reaction nicht bemerken.

§. 87.

b. Natron (NaO).

1) Das Natron, sein Hydrat und seine Salze zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie die entsprechenden Kaliverbindungen. Die beim Zerfliessen des Natrons an der Luft entstehende ölartige Lösung erhärtet bald wieder durch Aufnahme von Kohlensäure. — Das kohlensaure Natron krystallisirt leicht. Die Krystalle verwittern schnell an der Luft. Dasselbe gilt vom schwefelsauren Natron.

2) *Antimonsaures Kali* bringt in neutralen oder alkalischen Natronlösungen einen weissen, krystallinischen Niederschlag von antimonsaurem Natron ($NaO, SbO_5$) hervor. Sind die Auflösungen concentrirt, so entsteht er sogleich, aus verdünnteren scheidet er sich erst nach einiger, oft erst nach längerer Zeit ab. Starkes Schütteln beschleunigt seine Bildung. — Rührt man nach dem Zusatz des Reagens die Flüssigkeit mit einem Glasstabe in der Art um, dass man dabei an den Wänden des Glases herumfährt, so werden die genommenen Bahnen selbst bei ziemlich bedeutender Verdünnung bald sichtbar, indem sich der Niederschlag an den geriebenen Stellen zuerst absetzt. Die Anwesenheit neutral reagirender Kalisalze beeinträchtigt die Entstehung des Niederschlages in keiner Weise. Kohlensaures Kali jedoch verhindert seine Abscheidung, je nachdem es in grösserer oder geringerer Menge zugegen ist, theilweise oder gänzlich. Soll daher eine kohlensaures Kali enthaltende Lösung auf Natron geprüft werden, so muss zuerst Salzsäure oder Essigsäure zugesetzt werden, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt. Saure Lösungen müssen erst mit Kali neutralisirt werden, indem sonst das Reagens zerlegt und Antimonsäurehydrat oder saures antimonsaures Kali aus demselben niedergeschlagen werden würde.

3) Natronsalze (am besten Chlornatrium), am Oehr des Platindrahts der innern *Löthrohrflamme* ausgesetzt, färben die äussere in Folge einer Reduction und einer Wiederoxydation des entstandenen Natriums intensiv gelb. Diese Reaction ist sichtbar, wenn dem Natron auch eine grosse Menge Kali beigemischt ist.

4) Behandelt man Natronsalze (am besten Chlornatrium) wie bei Kali unter 6 angeführt worden, so färbt sich die *Alkoholflamme* stark gelb. Auch diese Reaction wird durch anwesendes Kalisalz nicht verdeckt.

5) *Platinchlorid* erzeugt in Natronlösungen keinen Niederschlag. *Weinsteinsäure* nur dann, wenn eine stark concentrirte Lösung von reinem oder kohlensaurem Natron mit einer gesättigten Weinsteinsäurelösung im Ueberschuss versetzt wird. Das saure weinsteinsaure Natron, welches in solchem Falle nach längerer Zeit herauskrystallisirt, erscheint immer in Form kleiner Nadeln und Säulen, und nicht, wie das Kalisalz, in Gestalt eines körnig krystallinischen Niederschlages.

## §. 88.

c. Ammon ($NH_4O$).

1) Das reine, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Ammon kommt uns am häufigsten in seiner wässerigen Lösung vor, in welcher es sich durch seinen penetranten Geruch sogleich verräth. Beim Erhitzen derselben wird es ausgetrieben.

2) Die Ammonsalze sind sämmtlich in der Hitze flüchtig, und zwar entweder unter Zersetzung oder unzerlegt. Die meisten lösen sich leicht in Wasser. Die Lösungen sind farblos. Die neutralen Verbindungen des Ammons mit starken Säuren verändern Pflanzenfarben nicht.

3) Werden Ammonsalze mit *Kalkhydrat*, am besten unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, zusammengerieben, oder werden dieselben in fester Form oder gelöst mit *Kali-* oder *Natronlauge* erwärmt, so wird das Ammon gasförmig frei und giebt sich erstens durch seinen eigenthümlichen Geruch, zweitens durch seine Reaction auf feuchte Reagenspapiere, und drittens dadurch zu erkennen, dass es die Bildung weisser Nebel veranlasst, wenn mit Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, überhaupt mit flüchtigen Säuren befeuchtete Gegenstände (Glasstäbchen) damit in Berührung kommen. Diese Nebel sind durch die beim Zusammentreffen der Gase in der Luft entstehenden festen Salze bedingt. Salzsäure giebt dabei die empfindlichste Reaction ab, Essigsäure aber gestattet weniger leicht eine Täuschung.

4) *Platinchlorid* verhält sich gegen Ammonsalze wie gegen Kalisalze; der entstehende gelbe Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid ($NH_4Cl, PtCl_2$) hat eine etwas hellere Farbe als das Kalium-Platinchlorid.

5) *Weinsteinsäure* bringt, im Ueberschuss zu einer Lösung von reinem oder kohlensaurem Ammon gesetzt, einen weissen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Ammon ($NH_4O, \overline{T} + HO, \overline{T}$) hervor, und zwar in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnten erst nach längerer Zeit. In Lösungen von Chlorammonium, salpetersaurem Ammon etc. dagegen entsteht selbst bei starker Concentration und nach längerem Stehen nur ein geringer oder auch gar kein Niederschlag. Zu Lösungsmitteln verhält sich das saure weinsteinsaure Ammon wie das entsprechende Kalisalz, nur ist es in Wasser und Säuren etwas leichter löslich.

## §. 89.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Kali- und Natronsalze sind in mässiger Glühhitze nicht flüchtig, Ammonsalze verflüchtigen sich leicht. Es können daher diese durch Glühen leicht von jenen getrennt werden. Die sicherste Erkennung des Ammons beruht auf seiner Austreibung durch Kalkhydrat. — Kalisalze können nur erkannt werden, wenn die Ammonsalze entfernt sind, weil beide zu Platinchlorid und Weinsteinsäure glei-

ches oder ähnliches Verhalten zeigen. Ist das Ammon entfernt, so ist das Kali durch die beiden genannten Reagentien bestimmt charakterisirt. In den beiden schwer löslichen Verbindungen, die wir kennen gelernt haben, dem Kalium-Platinchlorid und dem sauren weinsteinsauren Kali, wird es am einfachsten erkannt, wenn man die genannten Salze erst durch Glühen zerstört. Man erhält dadurch das Kali aus der Platinverbindung als Chlorkalium, aus dem Weinstein als kohlensaures Salz. — Was das Natron betrifft, so ist die gelbe Färbung der Löthrohr- und Weingeistflamme ein sicheres und meistens allein schon genügendes Erkennungsmittel, sofern feststeht, dass nur ein fixes Alkali zugegen ist; (in Form von Chlormetallen lässt sich dadurch noch $^{1}/_{100}$ Natron neben Kali nachweisen). Das antimonsaure Kali liefert nur dann entscheidende Resultate, wenn es vorsichtig und mit aufmerksamer Berücksichtigung der Umstände angewandt wird. Ausser den oben angeführten Bedingungen ist noch ganz besonders in's Auge zu fassen, dass man, ehe das Reagens zugesetzt werden darf, dessen sicher sein muss, dass in der Lösung keine anderen Basen als Natron oder Kali enthalten sind; indem die Salze der schweren Metalloxyde, die der eigentlichen und alkalischen Erden und endlich die des Ammons mit antimonsaurem Kali ebenfalls Niederschläge geben.

## §. 90.

### *Anhang zur ersten Gruppe:* Lithion (LiO).

Das Lithion löst sich schwer in Wasser, wird an der Luft nicht feucht. Die Salze sind meist in Wasser löslich, zum Theil (Chlorlithium) zerfliesslich; — das kohlensaure Lithion ist, namentlich in kaltem Wasser, schwer löslich. *Phosphorsaures Natron* — nicht aber phosphorsaures Kali — bewirkt in Lithionsalzlösungen beim Kochen einen weissen pulvrigen Niederschlag von phosphorsaurem Natron-Lithion; verdampft man zur Trockne, so bleibt dasselbe — beim Behandeln mit Wasser — als weisses Pulver zurück. Dieses Verhalten ist für das Lithion charakteristisch. Der Niederschlag schmilzt vor dem Löthrohr, liefert mit Soda am Platindraht eine beim Schmelzen klare Perle, zieht sich, auf Kohle geschmolzen, in diese (Unterschiede von phosphorsaurer Kalk- und Bittererde). — *Weinsteinsäure* und *Platinchlorid* fällen selbst concentrirte Lösungen der Lithionsalze nicht. Setzt man Lithionsalze (am besten Chlorlithium) auf Platindraht der inneren *Löthrohrflamme* aus, so färbt sich die äussere stark carminroth. Natronsalze, nicht aber Kalisalze, verdecken diese Reaction. — Uebergiesst man ein Lithionsalz (am besten Chlorlithium) mit *Weingeist* und entzündet diesen, so färbt sich die Flamme carminroth. Natronsalze verdecken auch diese Reaction.

## §. 91.

### Zweite Gruppe.

### Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

*Eigenschaften der Gruppe.* Die alkalischen Erden sind im reinen (kaustischen) Zustande und als Schwefelverbindungen in Wasser löslich (die Magnesia freilich sehr schwer löslich). Diese Lösungen zeigen alkalische Reaction; (die alkalische Reaction der Magnesia ist dann am deutlichsten wahrnehmbar, wenn sie auf befeuchtetes Reagenspapier gelegt wird). Die neutralen kohlensauren und phosphorsauren Verbindungen der alkalischen Erden sind in Wasser unlöslich. — Es werden daher die Lösungen der alkalisch erdigen Salze durch Schwefelwasserstoff unter keiner Bedingung gefällt, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien aber schlagen sie nieder. Dieses Verhalten unterscheidet die Oxyde der zweiten Gruppe von denen der ersten. — Die alkalischen Erden und ihre Salze sind nicht flüchtig, farblos; ihre Lösungen werden weder durch Schwefelammonium, noch durch kohlensauren Baryt gefällt.

### *Besondere Reactionen.*

## §. 92.

a. Baryt ($BaO$).

1) Der kaustische Baryt ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem etwas schwer löslich, von verdünnter Salz- oder Salpetersäure wird er leicht aufgenommen. Das Barythydrat verliert beim Glühen sein Wasser nicht.

2) Die Barytsalze sind meist in Wasser unlöslich. Die löslichen verändern Pflanzenfarben nicht, sie werden, mit Ausnahme des Chlorbaryums, beim Glühen zerlegt. Die unlöslichen werden, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, von Salzsäure aufgenommen. — Salpetersaurer Baryt und Chlorbaryum sind unlöslich in Alkohol, sie zerfliessen nicht an der Luft.

3) *Ammon* bewirkt in den wässerigen Lösungen der Barytsalze keine Fällung, *Kali* (kohlensäurefreies) nur dann, wenn dieselben sehr concentrirt sind. Wasser löst den entstandenen voluminösen Niederschlag (Barytkrystalle, $BaO, HO + 9$ aq.) wieder auf.

4) *Kohlensaure Alkalien* fällen aus Barytlösungen kohlensauren Baryt ($BaO, CO_2$) in Gestalt eines weissen Niederschlages. Bei der Anwendung von kohlensaurem Ammon, oder wenn die Flüssigkeit sauer war, tritt erst beim Erwärmen vollständige Fällung ein. Chlorammonium löst den Niederschlag in geringer, doch aber deutlich wahrnehmbarer Menge; daher entsteht in stark verdünnten, viel Chlorammonium enthaltenden Lösungen durch kohlensaures Ammon kein Niederschlag.

5) *Schwefelsäure* und alle löslichen *schwefelsauren Salze*, namentlich auch *Gypslösung*, bewirken auch in sehr verdünnten Barytlösungen sogleich einen feinpulverigen, weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ($BaO, SO_3$), der in Säuren, Alkalien und Ammonsalzen unlöslich ist.

6) *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt aus Barytlösungen Kieselfluorbaryum ($BaFl, SiFl_2$) in Gestalt eines farblosen, krystallinischen, schnell zu Boden sinkenden Niederschlages. In verdünnten Auflösungen entsteht er erst nach einiger Zeit, Salzsäure und Salpetersäure lösen ihn merklich auf. Bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol erfolgt die Fällung rasch und so vollständig, dass das Filtrat bei Zusatz von Schwefelsäure klar bleibt.

7) *Phosphorsaures Natron* bewirkt in neutralen oder alkalischen Lösungen einen weissen, in freien Säuren löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt ($PO_5, 2BaO, HO$). Zusatz von Ammon vermehrt die Menge des Niederschlages nur wenig, Chlorammonium löst den Niederschlag in deutlich wahrnehmbarer Menge.

8) *Oxalsaures Ammon* bewirkt in mässig verdünnten Barytlösungen einen weissen, pulverigen, in Salz- und Salpetersäure löslichen Niederschlag von oxalsaurem Baryt ($BaO, \overline{O}$). — Frisch gefällt löst sich derselbe auch in Oxal- und Essigsäure. Diese Lösungen lassen aber bald zweifach oxalsauren Baryt in Gestalt eines krystallinischen Pulvers fallen.

9) Zerriebene Barytsalze ertheilen, mit verdünntem *Weingeist* erhitzt, der Flamme desselben eine wenig charakteristische gelbliche Farbe.

## §. 93.

### b. Strontian ($SrO$).

1) Der Strontian, sein Hydrat und seine Salze kommen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit den entsprechenden Barytverbindungen fast völlig überein. — Das Strontianhydrat ist in Wasser schwerer löslich als das Barythydrat. — Chlorstrontium löst sich in wasserfreiem Alkohol, an feuchter Luft zerfliesst es. Salpetersaurer Baryt ist in absolutem Alkohol unlöslich, an der Luft nicht zerfliesslich.

2) Zu *Ammon* und *Kali*, wie auch zu den *kohlensauren Alkalien* und dem *phosphorsauren Natron* zeigen die Strontiansalze fast ganz dasselbe Verhalten wie die Barytsalze. — Kohlensaurer Strontian löst sich etwas schwerer in Chlorammonium als kohlensaurer Baryt.

3) *Schwefelsäure* und *schwefelsaure Salze* fällen aus Strontianlösungen schwefelsauren Strontian ($SrO, SO_3$) in Gestalt eines weissen, in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslichen Pulvers. Erhitzen beschleunigt die Fällung sehr. Der schwefelsaure Strontian ist in Wasser weit löslicher als die entsprechende Barytverbindung, daher entsteht der Niederschlag in verdünnteren Lösungen meist erst nach einiger Zeit; er entsteht jedenfalls (auch in concentrirten Lösungen) erst nach einiger Zeit, wenn man zur Fällung *Gypssolution* anwendet. In kochender Salzsäure

löst sich der schwefelsaure Strontian in merklicher Menge, so dass eine solche Lösung, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch einen Tropfen Chlorbaryumlösung deutlich getrübt wird.

4) *Kieselfluorwasserstoffsäure* bewirkt selbst in concentrirten Strontianlösungen keinen Niederschlag; auch bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol scheidet sich Nichts ab, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist.

5) *Oxalsaures Ammon* schlägt auch aus ziemlich verdünnten Lösungen oxalsauren Strontian ((SrO, $\overline{O}$) als weisses, in Salzsäure und Salpetersäure leicht, in Oxalsäure und Essigsäure dagegen nur wenig lösliches Pulver nieder.

6) Werden in Wasser oder Alkohol lösliche Strontiansalze mit wässerigem *Weingeist* erhitzt und dieser angezündet, so ertheilen sie der Flamme, besonders beim Umrühren, eine sehr intensive carminrothe Färbung.

## §. 94.

### c. Kalk (CaO).

1) Der Kalk, sein Hydrat und seine Salze zeigen in den allgemeinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Baryt- und Strontianverbindungen. — Das Kalkhydrat ist in Wasser weit schwerer löslich als das Baryt- und Strontianhydrat, in heissem Wasser löst sich weniger als in kaltem. — Das Kalkhydrat verliert beim Glühen sein Wasser. — Chlorcalcium und salpetersaurer Kalk sind in absolutem Alkohol löslich, an der Luft zerfliesslich.

2) *Ammon*, *Kali*, *kohlensaure Alkalien* und *phosphorsaures Natron* zeigen gegen Kalksalze fast dasselbe Verhalten, wie gegen Barytsalze. Frisch gefällter kohlensaurer Kalk löst sich in Salmiaklösung ziemlich leicht, die Lösung trübt sich aber bald und setzt den grössten Theil des gelösten Salzes krystallinisch ab.

3) *Schwefelsäure* und *schwefelsaures Natron* bewirken in ganz concentrirten Kalklösungen sogleich weisse Niederschläge von schwefelsaurem Kalk ($CaO,SO_3$), welche von viel Wasser vollständig aufgenommen werden, und in Säuren noch weit löslicher sind als in Wasser. In weniger concentrirten Lösungen entstehen die Niederschläge erst nach längerem Stehen, verdünntere werden nicht gefällt. Gypslösung kann natürlicher Weise keinen Niederschlag bewirken, aber auch eine mit 3 Theilen Wasser vermischte, kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali bringt in Kalklösungen erst nach 12 oder 24 Stunden einen Niederschlag hervor. Sind Kalklösungen so verdünnt, dass Schwefelsäure keine Fällung bewirkt, so entsteht sie sogleich, wenn der Lösung Alkohol hinzugesetzt wird.

4) *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt Kalksalze nicht.

5) *Oxalsaures Ammon* bewirkt selbst in sehr verdünnten Kalklösungen einen weissen pulvrigen Niederschlag von oxalsaurem Kalk (CaO, $\overline{O}$). Derselbe entsteht bei sehr starker Verdünnung erst nach einiger Zeit.

Er löst sich leicht in Salz- und Salpetersäure, nicht merklich aber in Essigsäure und Oxalsäure.

6) Lösliche Kalksalze ertheilen, mit wässerigem *Weingeist* erhitzt, der Flamme eine gelbrothe Farbe, welche mit der durch Strontian gefärbten oft verwechselt wird.

§. 95.

d. Magnesia (MgO).

1) Die Magnesia und ihr Hydrat sind weisse, weit voluminösere Pulver als die entsprechenden Verbindungen der anderen alkalischen Erden. Sie lösen sich in kaltem wie heissem Wasser kaum. Das Magnesiahydrat verliert beim Glühen sein Wasser.

2) Die Magnesiasalze sind in Wasser theils löslich theils unlöslich. Die löslichen schmecken ekelhaft bitter, verändern im neutralen Zustande Pflanzenfarben nicht und werden, mit Ausnahme der schwefelsauren Magnesia, beim Glühen, meist sogar schon beim Abdampfen ihrer Lösungen, zerlegt; die unlöslichen werden fast sämmtlich von Salzsäure leicht aufgenommen.

3) *Ammon* fällt aus den Lösungen neutraler Magnesiasalze einen Theil der Bittererde als Bittererdehydrat (MgO,HO) in Gestalt eines weissen voluminösen Niederschlages. Der andere Theil der Magnesia bleibt, mit dem bei der Zersetzung entstandenen Ammonsalz zu einem durch Ammon nicht zerlegbaren Doppelsalze verbunden, in Auflösung. Diese Neigung der Magnesiasalze, mit Ammonverbindungen solche Doppelsalze zu bilden, bedingt es, dass bei Gegenwart von Ammonsalzen Magnesiasalze durch Ammon nicht gefällt werden, oder, was dasselbe ist, dass Ammon in sauren Magnesialösungen keinen Niederschlag erzeugt, und dass eine durch Ammon in neutraler Lösung erzeugte Fällung durch Zusatz eines Ammonsalzes wieder verschwindet.

4) *Kali* und *kaustischer Baryt* fällen aus Magnesialösungen Bittererdehydrat. Seine Ausscheidung wird durch Aufkochen sehr begünstigt. Ammonsalze lösen das gefällte Hydrat wieder auf. Werden sie der Magnesialösung vor dem Zusatz des Fällungsmittels in genügender Menge zugemischt, so entsteht gar kein Niederschlag. Wird aber die Lösung alsdann mit Kaliüberschuss gekocht, so muss er natürlich zum Vorschein kommen, weil ja dadurch die Bedingung seines gelöst Bleibens, das Ammonsalz, zersetzt und entfernt wird.

5) *Kohlensaures Kali* und *kohlensaures Natron* bewirken in neutralen Magnesialösungen einen weissen Niederschlag von basisch kohlensaurer Magnesia, $3(MgO,CO_2 + aq.) + MgO,HO$. Der vierte Theil der Kohlensäure des zersetzten kohlensauren Natrons wird hierbei ausgeschieden und erhält einen Theil der kohlensauren Magnesia als doppelt kohlensaures Salz in Lösung. Durch Kochen wird diese Kohlensäure ausgetrieben. Erhitzen der Flüssigkeit beschleunigt daher die Ausscheidung und

vermehrt die Menge des Niederschlages. Ammonsalze verhindern auch diese Fällung und lösen einen schon gebildeten Niederschlag wieder auf.

6) *Kohlensaures Ammon* schlägt in der Kälte Magnesialösungen nicht (wenigstens nie gleich oder auch nur bald), beim Kochen aber unvollständig nieder. Ammonsalze — in genügender Menge zugesetzt — verhindern die Entstehung eines Niederschlages gänzlich.

7) *Phosphorsaures Natron* schlägt aus Magnesialösungen, wenn sie nicht zu verdünnt sind, phosphorsaure Bittererde ($PO_5$,2MgO,HO) als weisses Pulver nieder. Ihre Ausscheidung wird durch Aufkochen der Flüssigkeit sehr begünstigt. Setzt man aber der Magnesialösung vor dem Zusatz des phosphorsauren Natrons Salmiak und Ammon zu, so entsteht, auch wenn dieselbe sehr verdünnt ist, ein weisser, krystallinischer Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Magnesia ($PO_5$, 2 MgO, $NH_4O$). Seine Abscheidung aus verdünnten Flüssigkeiten wird durch heftiges Umrühren derselben (mit einem Glasstabe) beschleunigt. Ist die Verdünnung so gross, dass kein Niederschlag mehr entsteht, so werden doch nach einiger Zeit die Bahnen, die man an der Wandung des Gefässes beim Umrühren genommen hat, als weisse Striche sichtbar. Wasser und Ammonsalzsolutionen lösen den Niederschlag kaum, — Säuren aber, selbst Essigsäure, leicht auf. In ammonhaltigem Wasser ist er so gut wie unlöslich.

8) *Oxalsaures Ammon* bewirkt selbst in concentrirten Lösungen keinen, oder höchstens nach längerem Stehen einen geringen Niederschlag von oxalsaurer Magnesia (MgO,$\overline{O}$). Ammonsalze verhindern seine Entstehung gänzlich.

9) *Schwefelsäure* und *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällen die Magnesiasalze nicht.

10) Wird Talkerde oder ein Talkerdesalz mit salpetersaurer Kobaltoxydullösung befeuchtet und längere Zeit auf Kohle einer guten Löthrohrflamme ausgesetzt, so bekommt man eine schwach fleischrothe Masse, deren Farbe erst nach dem Erkalten deutlich hervortritt, aber niemals sehr intensiv ist.

---

## §. 96.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Die Schwerlöslichkeit des Magnesiahydrats, die Leichtlöslichkeit der schwefelsauren Magnesia und die Neigung der Magnesiasalze, mit Ammonverbindungen Doppelsalze zu bilden, sind die drei Hauptpunkte, in denen sich die Bittererde von den anderen alkalischen Erden unterscheidet. Um dieselbe zu erkennen, entfernen wir immer zuerst die Baryt-, Strontian- und Kalkerde, im Falle sie zugegen sind. Es kann dies bei minder genauen Untersuchungen und wenn nur wenig Ammonsalze in Lösung sind, durch kohlensaures Ammon und Ammon geschehen; doch ist diese Abscheidung wegen der lösenden Wirkung der Ammonsalze namentlich auf den kohlensauren Baryt und

Kalk niemals eine vollständige; ja kleine Spuren von Baryt und Kalk lassen sich auf diese Art oft gar nicht niederschlagen. — Am vollständigsten abgeschieden wird der Baryt stets durch Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz, der Kalk durch oxalsaures Ammon bei Gegenwart von Ammon und etwas Salmiak, der Strontian wie der Kalk oder auch durch Ammon und kohlensaures Ammon bei Gegenwart von Salmiak. Im Filtrat lässt sich alsdann die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammon leicht nachweisen. — Die Ermittelung des Baryts ist unter allen Umständen leicht, der sogleich entstehende Niederschlag mit Gypslösung, die Reaction mit Kieselfluorwasserstoffsäure lassen dabei keinen Zweifel. — Strontian ist durch sein Verhalten zu Gypslösung nur dann leicht zu erkennen, wenn kein Baryt zugegen ist. Ist letzteres der Fall, so weist man den Strontian nach, indem man beide in trockne Chlormetalle verwandelt und diese mit absolutem Alkohol digerirt. Das Chlorbaryum bleibt (grösstentheils) zurück, das Chlorstrontium dagegen löst sich auf und ertheilt dem erhitzten Alkohol beim Anzünden carminrothe Farbe. Diese Erkennungsweise liefert jedoch nur dann befriedigende Resultate, wenn die Menge des Strontians nicht zu gering, und wenn nicht viel Kalk zugegen ist. Im letzteren Falle lässt sich nämlich die carminrothe Strontianflamme neben der gelbrothen Kalkflamme nicht wohl wahrnehmen. — Man macht daher in solchen Fällen am besten von folgender Methode Gebrauch, um Strontian nachzuweisen. Man versetzt die Baryt, Strontian und Kalk enthaltende Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure und einem der vorhandenen Flüssigkeit gleichen Volumen Alkohol, lässt einige Stunden stehen, filtrirt das Kieselfluorbaryum ab und versetzt das Filtrat mit Schwefelsäure. Den entstehenden Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ihn aus und führt die schwefelsauren Salze durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali in kohlensaure über. Löst diese (nach dem Auswaschen) in wenig Salzsäure und prüft nun mit Gypslösung auf Strontian. — Zur Erkennung des Kalkes wählt man stets das oxalsaure Ammon. Da jedoch Baryt und Strontian hierdurch ebenfalls gefällt werden, so sind sie abzuscheiden, ehe man auf Kalk prüfen kann. Es geschieht dies am besten, indem man zu der Lösung überschüssiges schwefelsaures Kali setzt und eine Zeit lang zum Kochen erhitzt. Es wird zwar hierdurch, wenn viel Kalk zugegen ist, auch solcher gefällt, stets aber bleibt so viel gelöst, dass derselbe im Filtrat durch oxalsaures Ammon mit zweifelloser Sicherheit nachgewiesen werden kann. — Um die alkalischen Erden in ihren phosphorsauren Salzen zu erkennen, werden diese am zweckmässigsten durch Eisenchlorid unter Zusatz von essigsaurem Natron zerlegt, siehe §. 135. — In ihren oxalsauren Verbindungen erkennt man sie, nachdem man dieselben durch Glühen in kohlensaure Salze verwandelt hat. — Schwefelsaurer Baryt und Strontian werden behufs der Entdeckung des Baryts und Strontians mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen, vergl. §. 134.

§. 97.

Dritte Gruppe.

Thonerde, Chromoxyd.

*Eigenschaften der Gruppe.* Thonerde und Chromoxyd sind im reinen Zustande und als Hydrate in Wasser unlöslich. Sie bilden mit Kohlensäure keine neutralen Salze. Ihre Schwefelverbindungen können auf nassem Wege nicht dargestellt werden. Schwefelwasserstoff fällt daher Thonerde- und Chromoxydlösungen nicht, Schwefelammonium fällt aus denselben die Oxydhydrate. Dieses Verhalten zu Schwefelammonium unterscheidet die Oxyde der dritten Gruppe von den vorhergehenden.

*Besondere Reactionen.*

§. 98.

a. Thonerde ($Al_2O_3$).

1) Die Thonerde ist nicht flüchtig und, wie auch ihr Hydrat, farblos. Sie löst sich in Säuren langsam und sehr schwierig. Das Hydrat ist im amorphen Zustande leicht, im krystallisirten sehr schwer löslich in Säuren. Nach dem Glühen mit Alkalien wird die Thonerde von Säuren leicht aufgenommen.

2) Die Thonerdesalze sind farblos, meist nicht flüchtig, theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen schmecken süsslich, zusammenziehend, röthen Lackmus und verlieren beim Glühen ihre Säuren. Die unlöslichen werden, mit Ausnahme gewisser natürlich vorkommender Verbindungen, von Salzsäure gelöst. Die in Salzsäure unlöslichen werden durch Glühen mit kohlensaurem Natron oder saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen.

3) *Kali* und *Natron* fällen aus den Auflösungen der Thonerdesalze einen voluminösen Niederschlag von alkalihaltigem, meist auch mit basischem Salz gemengtem, Thonerdehydrat ($Al_2O_3$, 3HO), welcher sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht und vollständig löst, aus dieser Lösung aber durch Zusatz von Chlorammonium schon in der Kälte, vollständiger beim Erwärmen, wieder niedergeschlagen wird (vergleiche §. 23). Ammonsalze verhindern die Fällung durch Kali nicht.

4) *Ammon* bewirkt gleichfalls einen Niederschlag von mit basischem Salz gemengtem ammonhaltigem Thonerdehydrat. Er wird von einem sehr bedeutenden Ueberschuss des Fällungsmittels ebenfalls gelöst, aber schwierig, und zwar um so schwieriger, je mehr Ammonsalze die Thonerdelösung enthält. Aus diesem Verhalten erklärt sich die vollständige Fällung des Thonerdehydrats aus kalischer Lösung durch überschüssiges Chlorammonium.

5) Digerirt man die Auflösung eines Thonerdesalzes mit fein zerriebenem kohlensaurem Baryt, so tritt die Säure des ersteren zum grösse-

ren Theil an den Baryt, die dadurch ausgetriebene Kohlensäure entweicht, die Thonerde aber schlägt sich als mit basischem Thonerdesalz gemengtes Hydrat vollständig nieder, und zwar geschieht dies schon bei kalter Digestion.

6) Wird Thonerde oder eine Verbindung derselben auf Kohle vor dem Löthrohre geglüht, alsdann mit etwas *salpetersaurer Kobaltoxydullösung* befeuchtet und von Neuem stark geglüht, so erhält man eine ungeschmolzene, tief himmelblaue Masse, eine Verbindung der beiden Oxyde. Die Farbe tritt erst beim Erkalten deutlich hervor. Bei Kerzenlicht erscheint sie violett. Die Reaction ist nur dann entscheidend, wenn die Thonerdeverbindung unschmelzbar oder schwer schmelzbar ist, denn leicht schmelzbare Salze werden durch Kobaltlösung blau, auch wenn keine Thonerde vorhanden ist.

§. 99.

b. Chromoxyd ($Cr_2O_3$).

1) Das Chromoxyd ist ein grünes, sein Hydrat ein bläulich graugrünes Pulver. Dieses löst sich in Säuren leicht, das nicht geglühte Oxyd schwieriger, das geglühte Oxyd fast nicht.

2) Die Chromoxydsalze haben eine grüne oder hellviolette Farbe. Manche derselben lösen sich in Wasser, die meisten in Salzsäure. Die Lösungen zeigen schön grüne Farbe. Manche Chromoxyddoppelsalze (z. B. das schwefelsaure Chromoxydkali — Chromalaun —) sind dunkelviolett und liefern mit kaltem Wasser bläulich violette Lösungen, welche aber schon bei mässigem Erhitzen grün werden. Die Chromoxydsalze, welche flüchtige Säuren enthalten, verlieren diese beim Glühen; die in Wasser löslichen Salze röthen Lackmus.

3) *Kali* und *Natron* bewirken in den Lösungen der Chromoxydsalze einen bläulich grünen Niederschlag von Chromoxydhydrat ($Cr_2O_3$, 5HO), der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht und vollständig zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit löst. Wird diese Lösung anhaltend gekocht, so scheidet sich der Niederschlag wieder vollständig ab, so dass die überstehende Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Wird die alkalische Lösung mit Chlorammonium versetzt und erhitzt, so wird alles gelöste Chromoxydhydrat ebenfalls wieder gefällt.

4) *Ammon* bewirkt denselben Niederschlag von Chromoxydhydrat. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst ihn in der Kälte in geringer Menge zu einer pfirsichblüthrothen Flüssigkeit auf; wird aber die Lösung nach dem Zusatze von überschüssigem Ammon erwärmt, so ist die Fällung vollständig.

5) *Kohlensaurer Baryt* fällt aus Chromoxydlösungen alles Chromoxyd als mit basischem Salz gemengtes Hydrat. Die Abscheidung erfolgt schon in der Kälte, ist aber erst nach längerer Digestion vollständig.

6) Wird Chromoxyd oder eine Verbindung desselben mit *salpetersaurem* und etwas *kohlensaurem Natron* zusammengeschmolzen, so erhält man

unter allen Umständen gelbes chromsaures Natron, indem ein Theil des Sauerstoffs der Salpetersäure aus seiner Verbindung austritt und mit dem Chromoxyd Chromsäure bildet, welche sich mit dem vorhandenen Natron vereinigt. Die Reactionen der Chromsäure siehe unten §. 132.

7) *Phosphorsalz* löst Chromoxyd und seine Salze, sowohl in der Oxydations-, als auch in der Reductionsflamme zu klaren, schwach gelbgrünen Gläsern auf, deren Farbe beim Erkalten in's Smaragdgrüne übergeht. Borax verhält sich ähnlich.

§. 100.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Die Löslichkeit des Hydrats der Thonerde in Kali- und Natronlauge und die Fällbarkeit desselben aus der alkalischen Lösung durch Chlorammonium bieten ein sicheres Erkennungsmittel für die Thonerde, wenn kein Chromoxyd zugegen ist. Ist dieses daher vorhanden, was entweder schon die Farbe der Lösung oder die Reaction mit Phosphorsalz zu erkennen giebt, so muss es abgeschieden werden, bevor man auf Thonerde prüfen kann. Diese Abscheidung geschieht am vollständigsten, wenn 1 Thl. der gemengten Oxyde mit 2 Thln. kohlensaurem und 2 Thln. salpetersaurem Natron geschmolzen wird, was in einem Platintiegel geschehen kann. Kocht man die gelbe Masse mit Wasser, so bleibt ein Theil der Thonerde zurück, während sich alles Chrom als chromsaures Natron und der Rest der Thonerde als Thonerde-Natron löst. Säuert man die Lösung mit Salpetersäure an, so wird sie röthlich, fügt man alsdann Ammon zu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch geworden, so scheidet sich der Rest der Thonerde aus.

Die Ausscheidung des Chromoxyds durch Kochen seiner Lösung in Kali- oder Natronlauge ist ebenfalls, wenn das Kochen lange genug fortgesetzt wird, hinlänglich genau, sie giebt aber nichtsdestoweniger (wenn nur wenig Chromoxyd zugegen, oder organische Materien, wenn auch nur in geringer Menge, vorhanden sind) häufig zu Täuschungen Anlass. — Wohl zu merken ist endlich noch, dass in den Auflösungen der Thonerde durch Alkalien keine Niederschläge entstehen, wenn nichtflüchtige organische Substanzen (Zucker, Weinsteinsäure etc.) zugegen sind. Die Fällbarkeit des Chromoxyds hingegen wird durch solche kaum beeinträchtigt.

## §. 101.

### Vierte Gruppe.

### Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd.

*Eigenschaften der Gruppe.* Die Lösungen der Oxyde der vierten Gruppe werden durch Schwefelwasserstoff, wenn sie eine freie stärkere Säure enthalten, gar nicht, wenn sie neutral sind, entweder ebenfalls nicht oder nur unvollständig, wenn sie aber alkalisch sind, oder wenn statt des Schwefelwasserstoffs ein alkalisches Schwefelmetall angewendet wird, vollständig gefällt. Die entstehenden Niederschläge, die den Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle, sind in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren zum Theil leicht, zum Theil (Schwefelnickel und Schwefelkobalt) sehr schwer löslich, in alkalischen Schwefelmetallen zum Theil nicht, zum Theil unter gewissen Umständen ein wenig löslich.

### *Besondere Reactionen.*

## §. 102.

a. Zinkoxyd (ZnO).

1) Das metallische Zink ist bläulich weiss, stark glänzend, überzieht sich an der Luft mit einer dünnen Schicht von basisch kohlensaurem Zinkoxyd. Es ist von mittlerer Härte, zwischen 100 — 150° dehnbar, sonst mehr oder weniger spröde, schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr leicht, kommt später in's Sieden, verbrennt mit bläulichgrüner Flamme, die Luft mit weissem Rauch erfüllend, die Kohle mit Oxyd beschlagend. — Das Zink löst sich in Salz- und Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in verdünnter Salpetersäure unter Stickoxydul-, in concentrirterer unter Stickoxyd-Entbindung.

2) Das Zinkoxyd und sein Hydrat sind weisse, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht lösliche Pulver. Das Zinkoxyd wird beim Erhitzen citrongelb, beim Erkalten wieder weiss.

3) Die Verbindungen des Zinkoxyds sind farblos, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Die in Wasser löslichen neutralen Salze röthen Lackmus und werden, mit Ausnahme des Zinkvitriols, der schwache Glühhitze verträgt, beim Erhitzen leicht zersetzt.

4) *Schwefelwasserstoff* fällt aus neutralen Zinklösungen einen Theil des Zinks als weisses wasserhaltiges Schwefelzink (ZnS, HO). In sauren Auflösungen entsteht kein Niederschlag, wenn die anwesende freie Säure eine der stärkeren ist; aus einer Auflösung von Zinkoxyd in Essigsäure dagegen wird, auch wenn die Säure vorwaltet, alles Zink ausgefällt.

5) *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Zink als wasserhaltiges Schwefel-

**zink** in Gestalt eines weissen Niederschlages. Derselbe wird weder von überschüssigem Schwefelammonium, noch von Kali oder Ammon gelöst; Salzsäure, Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure nehmen ihn leicht auf.

6) *Kali*, *Natron* und *Ammon* fällen aus Zinklösungen **Zinkoxydhydrat** (ZnO, HO) in Form eines weissen gallertartigen Niederschlages, der von einem Ueberschuss der Fällungsmittel leicht und vollständig gelöst wird.

7) *Kohlensaures Natron* bewirkt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von basisch kohlensaurem **Zinkoxyd** (3 [ZnO, HO] + 2 [ZnO, $CO_2$]). Ammonsalze verhindern seine Entstehung oder lösen den schon gebildeten Niederschlag wieder auf, indem sich Zinkoxyd-Ammon-Doppelsalze bilden.

8) *Kohlensaures Ammon* bewirkt denselben Niederschlag wie kohlensaures Natron, mehr zugesetztes kohlensaures Ammon löst ihn wieder auf.

9) *Kohlensaurer Baryt* fällt in der Kälte kein Zinkoxyd aus dessen Lösungen.

10) Zinkoxyd oder ein Zinkoxydsalz mit *kohlensaurem Natron* gemengt und der *Reductionsflamme* ausgesetzt, beschlägt die Kohle mit einem, so lange er heiss ist, gelben, beim Erkalten weiss werdenden Anflug von **Zinkoxyd**. Derselbe wird erzeugt, indem sich das reducirte metallische Zink im Entstehungsmoment verflüchtigt und bei seinem Durchgange durch die äussere Flamme wieder oxydirt.

11) Wird Zinkoxyd oder ein Zinksalz mit *salpetersaurer Kobaltoxydullösung* befeuchtet und in der Löthrohrflamme erhitzt, so erhält man eine ungeschmolzene, schön grün gefärbte Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul. Befeuchtet man daher bei dem in 10 beschriebenen Versuche die Kohle in der Nähe des Grübchens mit Kobaltlösung, so erscheint der Beschlag nach dem Erkalten grün.

## §. 103.

### b. Manganoxydul (MnO).

1) Das metallische Mangan ist weissgrau, wenig glänzend, spröde, sehr schwer schmelzbar, oxydirt sich in kaltem Wasser langsam, in kochendem rasch, löst sich in Säuren leicht. Die Lösungen enthalten Oxydul.

2) Das Manganoxydul ist graugrünlich, sein Hydrat weiss. Beide ziehen Sauerstoff aus der Luft an und werden, indem das Oxydul in Oxyd übergeht, braun. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind sie leicht löslich.

3) Die Manganoxydulsalze sind farblos oder blassroth, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Die in Wasser löslichen zersetzen sich mit Ausnahme des schwefelsauren Manganoxyduls beim Glühen leicht. Ihre Lösungen verändern Pflanzenfarben nicht.

4) *Schwefelwasserstoff* schlägt saure Manganoxydullösungen nicht, neutrale ebenfalls nicht oder nur höchst unvollständig nieder.

5) *Schwefelammonium* fällt aus neutralen Lösungen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen, alles Mangan als wasserhaltiges Schwefelmangan (MnS) in Form eines bei geringen Mengen gelblichweiss, bei grösseren hellfleischroth erscheinenden, an der Luft dunkelbraun werdenden, in Schwefelammonium und Alkalien unlöslichen, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslichen Niederschlages. Bei sehr verdünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag erst nach längerem Stehen an einem warmen Orte aus.

6) *Kali*, *Natron* und *Ammon* bewirken weissliche Niederschläge von Manganoxydulhydrat (MnO, HO), welche in Berührung mit der Luft bald bräunlich, endlich dunkel schwarzbraun werden, indem das Oxydulhydrat durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Atmosphäre in Oxydhydrat übergeht. Ammon und kohlensaures Ammon lösen den Niederschlag nicht auf, Salmiak aber verhindert die Fällung durch Ammon gänzlich, die durch Kali theilweise. Von schon gebildeten Niederschlägen werden von Salmiaksolution nur diejenigen Theile aufgelöst, welche sich noch nicht höher oxydirt haben. Die Lösung des Oxydulhydrats in Salmiak beruht auf der Neigung der Manganoxydulsalze mit Ammonsalzen Doppelsalze zu bilden. Die klaren Lösungen dieser Doppelsalze werden an der Luft braun und setzen dunkelbraunes Manganoxydhydrat ($Mn_2O_3$, 2 HO) ab.

7) *Kohlensaurer Baryt* fällt das Manganoxydul aus seinen Lösungen bei kalter Digestion nicht.

8) Wird irgend eine Manganverbindung mit *Soda* auf Platin in der äussern Flamme geschmolzen, so entsteht mangansaures Natron (NaO, $MnO_3$), welches die Probe, so lange sie heiss ist, grün, nach dem Erkalten aber, wo sie zugleich unklar wird, blaugrün erscheinen lässt. Diese Reaction giebt die kleinsten Mengen Mangan zu erkennen. Ihre Empfindlichkeit wird noch gesteigert, wenn man der Soda eine Spur Salpeter zusetzt.

9) *Borax* und *Phosphorsalz* lösen in der äussern Flamme Manganverbindungen zu klaren, violettrothen Gläsern auf, welche beim Erkalten amethystroth erscheinen und in der innern Flamme, in Folge einer Reduction des Oxyds zu Oxydul, ihre Farbe verlieren. Das Boraxglas erscheint bei grossem Gehalt an Manganoxyd schwarz, das Phosphorsalzglas aber verliert seine Durchsichtigkeit niemals. Letzteres wird in der innern Flamme weit leichter farblos, als ersteres.

## §. 104.

### c. Nickeloxydul (NiO).

1) Das metallische Nickel ist im geschmolzenen Zustande silberweiss in's Graue spielend, glänzend, hart, dehnbar, strengflüssig; es

oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, beim Glühen langsam, wird vom Magnete angezogen und kann selbst magnetisch werden. Es löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen langsam unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in Salpetersäure löst es sich leicht.

2) Das Nickeloxydul ist ein graues, sein Hydrat ein grünes Pulver. Beide sind an der Luft unveränderlich, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht löslich.

3) Die Salze des Nickeloxyduls sind im wasserfreien Zustande meist gelb, im wasserhaltigen grün, die Lösungen derselben sind hellgrün. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus kaum und zersetzen sich beim Glühen.

4) *Schwefelwasserstoff* schlägt saure Nickellösungen nicht, neutrale, wenn ihre Säure zu den stärkeren gehört, ebenfalls nicht oder nur sehr unvollständig nieder.

5) *Schwefelammonium* bewirkt in neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff in alkalischen Lösungen einen schwarzen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelnickel (NiS), der in Schwefelammonium, sofern es freies Ammon oder Fünffach-Schwefelammonium enthält, nicht ganz unlöslich ist, daher die Flüssigkeit, aus welcher er sich abgesetzt hat, meist eine bräunliche Farbe zeigt. Salzsäure nimmt das Schwefelnickel sehr schwierig, Königswasser aber beim Erwärmen leicht auf.

6) *Kali* und *Natron* bewirken einen hellgrünen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen, an der Luft unveränderlichen Niederschlag von Nickeloxydulhydrat (NiO, HO). Kohlensaures Ammon löst denselben zu einer grünlich blauen Flüssigkeit auf, aus der Kali den Nickelgehalt als gelbgrünes Nickeloxydulhydrat fällt.

7) *Ammon*, in geringer Menge zu Nickeloxydullösungen gesetzt, bewirkt eine geringe grünliche Trübung; bei grösserem Zusatz löst sich dieselbe leicht zu einer blauen, Nickeloxydul-Ammon enthaltenden Flüssigkeit auf. Kali fällt aus dieser Lösung Nickeloxydulhydrat. In Lösungen, welche Ammonsalze oder freie Säure enthalten, bringt Ammon keine Trübung hervor.

8) *Cyankalium* bewirkt einen gelblichgrünen Niederschlag von Cyannickel (NiCy), der von einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht zu einer bräunlichgelben Lösung von Cyannickel-Cyankalium (NiCy+KCy) aufgenommen wird. Schwefelsäure und Salzsäure fällen, indem sie das Cyankalium zersetzen, aus dieser Lösung wiederum Cyannickel, welches in einem Ueberschusse dieser Säuren in der Kälte sehr schwer löslich, beim Kochen leichter löslich ist.

9) *Kohlensaurer Baryt* fällt bei kalter Digestion das Nickeloxydul nicht aus seinen Lösungen.

10) *Borax* und *Phosphorsalz* lösen Nickeloxydulverbindungen in der äussern Flamme zu klaren Gläsern von dunkelgelber Farbe mit einem Stich in's Rothbraune, welche beim Erkalten heller, fast farblos werden.

In der innern Flamme bleibt das Phosphorsalzglas unverändert, das Boraxglas aber wird von reducirtem Nickel grau und trübe.

§. 105.

d. Kobaltoxydul (CoO).

1) Das metallische Kobalt ist röthlichgrau, schwach glänzend, ziemlich hart, kaum dehnbar, schwer schmelzbar, oxydirt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Glühen langsam, verhält sich zu Säuren wie Nickel.

2) Das Kobaltoxydul ist ein graugrünes, sein Hydrat ein blassrothes Pulver. Beide lösen sich leicht in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

3) Die Kobaltoxydulsalze sind hellroth, violett oder blau gefärbt. Die Lösungen derselben erscheinen hellroth bis zu bedeutender Verdünnung. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus schwach und zersetzen sich in der Glühhitze; nur das schwefelsaure Kobaltoxydul verträgt mässiges Glühen. — Dampft man eine Lösung von Chlorkobalt ein, so geht gegen das Ende die hellrothe Farbe in eine blaue über, — bei Zusatz von Wasser entsteht wieder eine rothe Lösung.

4) *Schwefelwasserstoff* schlägt saure Kobaltlösungen nicht, neutrale, wenn sie stärkere Säuren enthalten, ebenfalls nicht oder nur sehr unvollständig nieder.

5) *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Kobalt als schwarzes wasserhaltiges Schwefelkobalt (CoS). Dasselbe ist in Alkalien und Schwefelammonium unlöslich, in Salzsäure sehr schwer löslich, in Königswasser beim Erwärmen leicht löslich.

6) *Kali* und *Natron* bewirken in Kobaltlösungen blaue Niederschläge von basischen Kobaltsalzen. Dieselben werden an der Luft durch Sauerstoffaufnahme grün, beim Kochen gehen sie in blassrothes, meist durch gebildetes Oxyd missfarbig erscheinendes, Kobaltoxydulhydrat über. In Kali sind sie unlöslich, neutrales kohlensaures Ammon aber löst sie vollständig zu intensiv gefärbten violettrothen Flüssigkeiten, in denen Kali keinen oder nur einen geringen Niederschlag hervorbringt.

7) *Ammon* bewirkt denselben Niederschlag, wie Kali, ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst ihn jedoch zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit, in der Kali keinen oder nur einen geringen Niederschlag hervorbringt, auf. In Lösungen, welche Ammonsalze oder freie Säure enthalten, entsteht bei Zusatz von Ammon kein Niederschlag.

8) Setzt man zu einer Kobaltlösung *Cyankalium*, so entsteht ein bräunlichweisser Niederschlag von Kobaltcyanür (CoCy), der sich in überschüssiger Cyankaliumlösung leicht zu Cyankobalt-Cyankalium auflöst. Säuren fällen aus dieser Lösung Cyankobalt. Kocht man aber dieselbe mit überschüssigem Cyankalium und bei Anwesenheit freier Blau-

säure (bei Zusatz von einem oder zwei Tropfen Salzsäure), so bildet sich Kobaltidcyankalium ($Cy_6 Co_2 + 3 K$ = Ckdy, 3K), in dessen Lösung Säuren keine Fällung bewirken.

9) *Kohlensaurer Baryt* fällt in der Kälte Kobaltoxydulauflösungen nicht.

10) *Borax* löst Kobaltverbindungen in innerer und äusserer Flamme zu klaren, prächtig blauen, bei Kerzenlicht violett, bei grossem Kobaltgehalt fast schwarz erscheinenden Gläsern auf. Diese Reaction ist eben so charakteristisch als empfindlich. Phosphorsalz verhält sich ebenso, ist aber minder empfindlich.

§. 106.

e. Eisenoxydul (FeO).

1) Das metallische Eisen ist im reinen Zustande hell weissgrau (im kohlehaltigen mehr oder weniger grau), glänzend, hart, dehnbar, höchst strengflüssig, wird vom Magnet angezogen. In Berührung mit Luft und Feuchtigkeit bedeckt sich das Eisen mit Rost (Eisenoxydhydrat), beim Glühen an der Luft mit schwarzem Oxyduloxyd. — Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Enthält das Eisen Kohle, so ist dem Wasserstoffgas Kohlenwasserstoff beigemischt. Die Lösungen enthalten Oxydul. Verdünnte Salpetersäure löst das Eisen in der Kälte unter Stickoxydulentwicklung zu salpetersaurem Oxydul, in der Wärme unter Stickoxydentwicklung zu salpetersaurem Oxyd. Bei kohlehaltigem Eisen entwickelt sich auch etwas Kohlensäure, und es bleibt eine braune, in Alkalien lösliche, humusartige Substanz ungelöst.

2) Das Eisenoxydul ist ein schwarzes, sein Hydrat ein weisses, im feuchten Zustande unter Aufnahme von Sauerstoff schnell graugrün, endlich braunroth werdendes Pulver. Beide werden von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure leicht gelöst.

3) Die Eisenoxydulsalze haben wasserfrei eine weisse, wasserhaltig eine grünliche Farbe; die Lösungen derselben erscheinen nur im ganz concentrirten Zustande gefärbt. An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf und verwandeln sich in Oxyduloxydsalze. Die löslichen neutralen Eisenoxydulsalze röthen Lackmus und werden beim Glühen zerlegt.

4) *Schwefelwasserstoff* schlägt saure Auflösungen nicht, neutrale, wenn sie schwache Säuren enthalten, höchstens unvollständig mit schwarzer Farbe nieder.

5) *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Eisen als schwarzes, in Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlösliches, in Salzsäure und Salpetersäure leicht lösliches wasserhaltiges Eisensulfür (FeS).

6) *Kali* und *Ammon* bewirken einen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat (FeO,HO), der im ersten Augenblicke fast weiss erscheint, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft aber nach sehr kurzer Zeit

schmutzig grün, zuletzt rothbraun wird. Ammonsalze verhindern die Fällung durch Kali theilweise, die durch Ammon ganz. Aus solchen unter Mitwirkung von Ammonsalzen erhaltenen alkalischen Eisenoxydullösungen schlägt sich, wenn sie an der Luft stehen, Eisenoxydhydrat nieder.

7) *Ferrocyankalium* bewirkt in Eisenoxydullösungen einen bläulich weissen Niederschlag von Kaliumeisenferrocyanür (2 Cfy, K, 3 Fe), der durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft bald blau wird. Salpetersäure oder Chlor verwandeln ihn sogleich in Berlinerblau, 3 (2 Cfy, K, 3 Fe) + 4 Cl = 3 K Cl + Fe Cl + 2 ($Fe_4$ $Cfy_3$).

8) *Ferridcyankalium* erzeugt einen prächtig blauen Niederschlag von Eisenferridcyanür (Cfdy, 3 Fe). Derselbe ist vom eigentlichen Berlinerblau in der Farbe nicht verschieden. Er ist in Salzsäure unlöslich, Kali aber zersetzt ihn mit Leichtigkeit. Bei sehr grosser Verdünnung der Eisenlösung bewirkt das Reagens nur eine dunkelblaugrüne Färbung.

9) *Schwefelcyankalium* verändert oxydfreie Eisenoxydullösungen in keiner Weise.

10) *Kohlensaurer Baryt* fällt Eisenoxydullösungen in der Kälte nicht.

11) *Borax* löst Eisenoxydulverbindungen in der Oxydationsflamme zu dunkelrothen Gläsern auf, deren Farbe in der innern Flamme durch Reduction des gebildeten Oxyds zu Oxyduloxyd in's Bouteillengrüne übergeht. Beide Färbungen verschwinden beim Erkalten der Gläser grösstentheils oder gänzlich. Phosphorsalz verhält sich ähnlich, die Farbe seines Glases nimmt beim Erkalten noch stärker ab.

## §. 107.

### f. Eisenoxyd ($Fe_2 O_3$).

1) Das natürlich vorkommende krystallisirte Eisenoxyd ist stahlgrau, es giebt, wie auch alles künstlich dargestellte, beim Zerreiben ein braunrothes Pulver. — Das Hydrat ist mehr rothbraun. Beide werden von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gelöst. Das Hydrat leicht, das Oxyd schwerer, und erst bei längerem Erhitzen vollständig.

2) Die neutralen wasserfreien Eisenoxydsalze sind fast weiss; die basischen Salze sind gelb oder rothbraun. Die Farbe der Auflösungen ist braungelb und wird beim Erhitzen rothgelb. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus und zersetzen sich beim Erhitzen.

3) *Schwefelwasserstoff* bewirkt in neutralen und sauren Lösungen eine milchig weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel. Eisenoxyd und Schwefelwasserstoff zersetzen sich nämlich gegenseitig. Der Wasserstoff entzieht dem Oxyd ein Drittel seines Sauerstoffs, damit Wasser bildend. Das Oxydsalz geht dadurch in Oxydulsalz über, der Schwefel des zersetzten Schwefelwasserstoffs scheidet sich aus. In neutralen Lösungen entsteht bei raschem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine vorübergehende Schwärzung.

4) *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwas-

serstoff aus alkalischen Lösungen, alles Eisenoxyd als schwarzes wasserhaltiges Eisensulfür (FeS), indem der Fällung eine Reduction zu Oxydulsalz vorausgeht. Bei grosser Verdünnung bewirkt das Reagens nur eine schwärzlich grüne Färbung der Flüssigkeit. Das fein zertheilte Eisensulfür setzt sich alsdann erst nach längerem Stehen ab. Die Löslichkeitsverhältnisse des Eisensulfürs sind beim Eisenoxydul angeführt worden.

5) *Kali* und *Ammon* bewirken rothbraune, voluminöse, im Ueberschuss der Fällungsmittel, wie auch in Ammonsalzen unlösliche Niederschläge von Eisenoxydhydrat ($Fe_2O_3$, HO).

6) *Ferrocyankalium* erzeugt auch bei sehr bedeutender Verdünnung einen prächtig blauen, in Salzsäure unlöslichen, durch Kali unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzbaren Niederschlag von Eisen-Ferrocyanid (Berlinerblau), ($Cfy_3$, $Fe_4$).

7) *Ferridcyankalium* färbt Eisenoxydlösungen etwas dunkler rothbraun, bewirkt aber keinen Niederschlag.

8) *Schwefelcyankalium* bringt in neutralen oder schwach sauren Eisenoxydlösungen in Folge der Entstehung löslichen Eisenschwefelcyanids eine höchst intensive blutrothe Färbung hervor. Mit Hülfe von diesem Reagens lässt sich die Gegenwart des Eisenoxyds in Flüssigkeiten nachweisen, welche so verdünnt sind, dass kein anderes Reagens eine sichtbare Veränderung darin hervorbringt. Die entstandene rothe Färbung erkennt man in solchen Fällen am deutlichsten, wenn man das Proberöhrchen auf einen Bogen weisses Papier stellt und von oben hinein sieht.

9) Vor dem *Löthrohre* zeigen die Eisenoxydsalze dasselbe Verhalten, wie die Oxydulverbindungen.

---

## §. 108.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Betrachtet man das Verhalten der einzelnen Oxyde der 4ten Gruppe zu Kalilauge, so liegt der Gedanke nah, dass man mit Hülfe derselben das im Ueberschusse der Kalilauge lösliche Zinkoxyd leicht von den darin unlöslichen Oxyden müsse trennen können. — Führt man aber den Versuch aus, so ergiebt sich leicht, dass mit dem Eisenoxyd, Kobaltoxydul etc. nicht ganz unerhebliche Antheile von Zinkoxyd niederfallen, so zwar, dass in dem alkalischen Filtrate dieses öfters nicht mehr nachzuweisen ist. —

Betrachtet man ferner das Verhalten der einzelnen genannten Oxyde zu Salmiak und überschüssigem Ammon, so kommt man auch hierbei zu der Meinung, dass sich durch die genannten Mittel das Eisenoxyd müsse trennen lassen von Kobalt-, Nickel- und Manganoxydul, sowie von Zinkoxyd. — Aber auch diese Methode, auf die gemengten Oxyde angewendet, ist ungenau, indem sich mit dem Eisenoxyd immer mehr oder weniger bedeutende Antheile der anderen Oxyde niederschlagen, so dass man

bei Anwendung dieses Verfahrens kleine Mengen von Kobalt, Mangan etc. gänzlich übersehen kann. —

Weit besser als mit Salmiak und Ammon lassen sich die übrigen Oxyde der vierten Gruppe von Eisenoxyd mittelst kohlensauren Baryts trennen, indem dieser das Eisenoxyd in der That frei von Zinkoxyd, sowie von Mangan- und Nickeloxydul, und nur gemengt mit einer sehr geringen Menge von Kobaltoxydul niederschlägt.

Das Manganoxydul lässt sich von Kobalt- und Nickeloxydul, sowie von Zinkoxyd zweckmässig trennen, indem man die gefällten Schwefelmetalle mit mässig verdünnter Essigsäure behandelt, welche, unter Zurücklassung der übrigen, das Schwefelmangan löst. — Fällt man alsdann die essigsaure Lösung mit Kalilauge, so genügt die kleinste Spur eines Niederschlages, das Mangan vor dem Löthrohr mit Soda zu erkennen. — Behandelt man die in Essigsäure unlöslichen Schwefelmetalle mit ganz verdünnter Salzsäure, so löst sich unter Zurücklassung von fast allem Schwefelnickel und Schwefelkobalt das Schwefelzink, und fällt man die, zuvor zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gekochte, Flüssigkeit jetzt mit überschüssiger Kalilauge, so lässt sich das Zink durch Schwefelwasserstoff im Filtrate jedenfalls nachweisen.

Kobalt lässt sich neben Nickel beim Behandeln mit Borax vor dem Löthrohre in der innern Flamme stets mit Sicherheit erkennen, weniger leicht ist die Erkennung des Nickels neben Kobalt. Sie kann jedoch mit Sicherheit auf zwei verschiedenen Wegen erreicht werden. Der erste besteht darin, dass man die ein wenig freie Säure enthaltende stark verdünnte salzsaure Lösung beider mit Chlor sättigt, kohlensauren Baryt im Ueberschuss zufügt und 24 Stunden stehen lässt. Das Kobalt wird unter diesen Verhältnissen als schwarzes Kobaltoxyd vollständig gefällt, während das Nickel gelöst bleibt und, nach Ausfällung des Baryts durch Schwefelsäure, mit Natron niedergeschlagen werden kann. — Der zweite beruht auf der Anwendung von Cyankalium. — Cyannickel wie Cyankobalt lösen sich nämlich in Cyankalium auf. Das Cyannickel wird aber aus dieser Lösung durch Säuren ausgeschieden, das Cyankobalt nicht, wenn die Lösung freie Blausäure enthielt und erhitzt wurde*). — Dieses Verhalten, d. h. das Entstehen eines Niederschlages in der unter den angegebenen Bedingungen bereiteten Auflösung der beiden Cyanmetalle in Cyankalium beim Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, giebt uns völlige Gewissheit von der Anwesenheit des Nickels. Was der Niederschlag sei, ob Cyannickel oder Kobaltidcyannickel, ist zum Zweck der Nickelerkennung ganz gleichgültig; wir haben nur fest zu halten, dass kein Niederschlag entsteht, wenn Kobalt allein in der Lösung ist,

*) Wobei sich aus dem anfangs entstehenden Cyankobalt-Cyankalium (K Cy, Co Cy) unter Mitwirkung der freien CyH und des überschüssigen KCy Kobaltidcyankalium ($Co_2$ $Cy_6$ 3 K) bildet. 2 (Co Cy, K Cy) + K Cy + Cy H = ($Co_2$ $Cy_6$, 3 K) + H.

da Kobaltidcyankalium von Salzsäure nicht zersetzt wird. Um die Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge und überhaupt den Vorgang zu erklären, sind drei besondere Fälle in's Auge zu fassen, deren Verschiedenheit durch die ungleiche relative Menge des Nickels und Kobalts bedingt wird.

1) Ni : Co = 3 Aeq. : 2 Aeq.
2) Ni : Co = 3 Aeq. : 2 Aeq. + x
3) Ni : Co = 3 Aeq. + x : 2 Aeq.

Wir bekommen demnach im ersten Falle in die Lösung 1 Aeq. Kobaltidcyankalium ($Cy_6 Co_2$, 3 K) und 3 Aeq. Cyannickel-Cyankalium 3 (Ni Cy, K Cy), und wenn wir dieser Lösung Salzsäure im Ueberschuss zusetzen, so erhalten wir, indem das Cyannickel-Cyankalium zersetzt wird, und das Kalium im Kobaltidcyankalium mit dem Nickel im Cyannickel seine Stelle tauscht, einen schmutzig grünen Niederschlag von Kobaltidcyannickel ($Cy_6 Co_2$, 3 Ni), der alles Nickel und alles Kobalt enthält; ausserdem bildet sich Chlorkalium und Cyanwasserstoffsäure. — Im zweiten Falle bekommen wir ebenfalls einen Niederschlag von Kobaltidcyannickel; dieser enthält aber jetzt wohl alles Nickel, nicht aber alles Kobalt, denn der Ueberschuss des Kobaltidcyankaliums wird ja nicht zersetzt. — Im dritten endlich entsteht ein Niederschlag von Kobaltidcyannickel, der alles Kobalt und einen Theil des Nickels enthält, gemengt mit unlöslichem Cyannickel, welches den Rest des Nickels enthält. Der erstere ist entstanden wie im Falle 1., das Cyannickel aber durch Zersetzung des überschüssigen Cyannickel-Cyankaliums. Es ergiebt sich hieraus auf's Deutlichste, dass Nickel immer eine nothwendige Bedingung zum Entstehen des Niederschlages ist, und dass daher ein solcher über seine Anwesenheit keinen Zweifel lassen kann.

Eisenoxydul und Oxyd erkennt man neben einander, indem man auf ersteres mit Ferridcyankalium, auf letzteres mit Ferrocyankalium oder besser mit Schwefelcyankalium prüft. — Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass die Oxyde der vierten Gruppe, ebenso wie die Thonerde, durch Alkalien nicht gefällt werden können, wenn in den Lösungen nichtflüchtige organische Substanzen (z. B. Zucker, Weinsteinsäure) enthalten sind.

## §. 109.

### *Anhang zur vierten Gruppe:* Uranoxyd ($\dot{U}_2 O_3$).

Das Uranoxyd ist ziegelroth, sein Hydrat gelb. Beim Glühen gehen beide in dunkelschwarzgrünes Oxyduloxyd über. Die Lösungen des Uranoxyds in Säuren sind gelb. Schwefelwasserstoff verändert sie nicht, Schwefelammonium fällt, nach Abstumpfung der freien Säure, einen dunkelbraunen, sich langsam absetzenden, in Säuren, selbst Essigsäure, leicht löslichen, in Schwefelammonium nicht löslichen Niederschlag von Schwefeluran. — Ammon, Kali und Natron erzeugen gelbe, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von Uranoxyd-Alkali.

[illegible] einen Niederschlag von kohlen- [illegible] Ueberschuss des Fäl- [illegible] der Niederschlag aus der Lö- [illegible] fällt schon in der [illegible] (sehr empfindlich). [illegible] Flamme zu gelben, erhal- [illegible]

[illegible]

[illegible]oxyd, Blei- [illegible] Cadmiumoxyd.

[illegible] den angeführten Oxyden entsprechen- [illegible] verdünnten Säuren, als auch in alka- [illegible] werden immer die Lösungen die- [illegible] alkalischer und saurer [illegible]

[illegible] die Oxyde dieser Gruppe in zwei [illegible]

1) [illegible] Oxyde, nämlich Silberoxyd, [illegible]

2) [illegible] fällbare Oxyde, als Queck- [illegible] Cadmiumoxyd.

[illegible] Abtheilungen Rücksicht genommen werden, [illegible] Chlorverbindung Verwechslung [illegible] möglich macht, aber kein Mittel [illegible] Abscheidung von den Oxyden der zweiten Abtheilung an die Hand giebt.

Erste Abtheilung der fünften Gruppe: durch Salzsäure fällbare Oxyde.

*Besondere Reactionen.*

§. 111.

a. Silberoxyd (AgO).

1) Das metallische Silber ist weiss, sehr glänzend, mässig hart, sehr dehnbar, ziemlich schwer schmelzbar. Es oxydirt sich nicht beim Erhitzen an der Luft. Salpetersäure löst das Silber leicht, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure nicht.

2) Das Silberoxyd ist ein graubraunes, in verdünnter Salpetersäure

*) Vergleiche jedoch Kupferoxyd und Quecksilberoxydul und -Oxyd, bei welchen der letztere Satz nur theilweise wahr ist.

leicht lösliches Pulver. Es bildet kein Hydrat. Beim Erhitzen zerfällt es in Sauerstoff und metallisches Silber.

3) Die Salze des Silberoxyds sind nicht flüchtig, farblos; am Licht werden die meisten schwarz. Die löslichen verändern im neutralen Zustande Pflanzenfarben nicht und werden beim Glühen zersetzt.

4) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* schlagen schwarzes, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliches Schwefelsilber (AgS) nieder, welches von kochender Salpetersäure leicht zersetzt und unter Abscheidung von Schwefel gelöst wird.

5) *Kali* und *Ammon* fällen Silberoxyd in Form eines hellbraunen Pulvers, welches in Kali nicht, in Ammon aber leicht löslich ist. Ammonsalze verhindern die Fällung ganz oder theilweise.

6) *Salzsäure* und lösliche *Chlormetalle* erzeugen einen weissen, käsigen Niederschlag von Chlorsilber (AgCl). Bei sehr grosser Verdünnung lässt er die Flüssigkeit nur bläulich weiss opalisirend erscheinen. Das weisse Chlorsilber wird unter Einfluss des Lichtes erst violett, endlich schwarz; es löst sich nicht in Salpetersäure, leicht in Ammon zu Chlorsilber-Ammoniak. Aus dieser Verbindung wird es durch Säuren wieder ausgeschieden. Concentrirte Salzsäure und concentrirte Lösungen alkalischer Chlormetalle lösen, namentlich beim Erhitzen, etwas Chlorsilber auf; beim Verdünnen der Lösungen scheidet sich jedoch dasselbe wieder aus. Beim Erhitzen schmilzt das Chlorsilber ohne Zersetzung zu einer nach dem Erkalten durchscheinenden hornartigen Masse.

6) Werden Silberverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der innern *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man weisse, glänzende, dehnbare Metallkügelchen ohne gleichzeitigen Beschlag.

## §. 112.

### b. Quecksilberoxydul ($Hg_2O$).

1) Das metallische Quecksilber ist grauweiss, spiegelnd, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt bei — 40° C., siedet bei 360°. Es löst sich in Salzsäure nicht, in verdünnter kalter Salpetersäure zu salpetersaurem Oxydul, in concentrirterer heisser zu salpetersaurem Oxyd.

2) Das Quecksilberoxydul ist ein schwarzes, beim Erhitzen unter Zersetzung flüchtiges, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Es bildet kein Hydrat.

3) Die Quecksilberoxydulsalze, beziehungsweise die entsprechenden Haloidverbindungen, verflüchtigen sich beim Glühen entweder unzersetzt, oder sie werden zersetzt, und das ausgeschiedene Quecksilber verflüchtigt sich als solches. Sie sind grösstentheils farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus; das salpetersaure Quecksilberoxydul zerfällt beim Vermischen mit viel Wasser in unlösliches basisches und in lösliches saures Salz.

4) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken schwarze, in verdünnten Säuren, wie auch in Schwefelammonium und in Cyankalium unlösliche Niederschläge von Quecksilbersulfür ($Hg_2S$). Einfachschwefelkalium löst es unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, Zweifachschwefelkalium ohne solche, zu doppelt Schwefelquecksilber auf; von kochender concentrirter Salpetersäure wird das Quecksilbersulfür nicht, von Königswasser leicht zersetzt und gelöst.

5) *Kali* und *Ammon* bewirken schwarze, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge, ersteres von Quecksilberoxydul, letzteres von einem basischen Quecksilberoxydul-Ammonsalz, z. B. ($NH_4O$, $NO_5$ + $3 Hg_2O$).

6) *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* schlagen Quecksilberchlorür ($Hg_2Cl$) als blendend weisses, feines Pulver nieder. Kalte Salzsäure und kalte Salpetersäure nehmen dasselbe nicht auf; wird es aber mit diesen Säuren lange gekocht, so löst es sich, wenn auch sehr schwierig und langsam, indem es von Salzsäure unter Abscheidung von metallischem Quecksilber in Quecksilberchlorid umgewandelt wird, von Salpetersäure aber in Quecksilberchlorid und salpetersaures Oxyd. Königswasser oder Chlorwasser lösen das Quecksilberchlorür leicht auf, indem sie es in Chlorid verwandeln. — Ammon und Kali zersetzen das Quecksilberchlorür und scheiden schwarzes Oxydul daraus ab.

7) Bringt man auf *blankes Kupfer* einen Tropfen einer neutralen oder schwach sauren Quecksilberoxydullösung, wäscht nach einiger Zeit ab und reibt den Fleck mit Wolle, Papier u. dergl. gelinde, so erscheint er silberweiss, metallglänzend. Bei schwachem Erhitzen verschwindet die scheinbare Versilberung, indem sich das ausgeschiedene Quecksilber verflüchtigt.

8) *Zinnchlorür* bewirkt in Quecksilberoxydullösungen einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber, der sich zu Quecksilberkügelchen vereinigen lässt, wenn man, nach dem Absetzen, die Flüssigkeit abgiesst und den Niederschlag mit Salzsäure kocht.

9) Werden Quecksilberverbindungen mit wasserfreier *Soda* innig gemengt und, mit einer Sodaschicht überdeckt, in einer ausgezogenen Glasröhre vor dem Löthrohre erhitzt, so tritt stets eine Zersetzung in der Art ein, dass metallisches Quecksilber frei wird. Es legt sich oberhalb der erhitzten Stelle als grauer Sublimat an. Reibt man denselben mit einem Glasstäbchen, so vereinigen sich die feinen Quecksilbertheilchen zu grösseren Kügelchen.

## §. 113.

### c. Bleioxyd (PbO).

1) Das metallische Blei ist bläulichgrau, auf frischem Schnitt glänzend, weich, dehnbar, leicht schmelzbar. Auf der Kohle vor dem Löthrohr geschmolzen, beschlägt es die Kohle mit gelbem Oxyd. Von Salzsäure und mässig concentrirter Schwefelsäure wird es, selbst in der

**Wärme**, nur wenig angegriffen, verdünnte Salpetersäure dagegen löst **es**, namentlich beim Erwärmen, leicht.

2) Das Bleioxyd ist ein gelbes oder röthlichgelbes, in der Hitze zu einer glasartigen Masse schmelzbares Pulver. Sein Hydrat ist weiss. Von Salpetersäure und Essigsäure werden beide leicht gelöst.

3) Die Bleioxydsalze sind nicht flüchtig, farblos; die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und zersetzen sich beim Glühen.

4) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken schwarze, in kalten verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelblei (PbS). Von kochender concentrirter Salpetersäure wird dasselbe zerlegt; alles Blei geht zuerst in salpetersaures Bleioxyd über, der grösste Theil des Schwefels scheidet sich ab, ein anderer wird in Schwefelsäure verwandelt. Diese zerlegt wiederum einen Theil des gebildeten salpetersauren Oxyds und bewirkt daher, dass bei der Lösung ausser dem abgeschiedenen Schwefel ein weisses Pulver, das gebildete schwefelsaure Bleioxyd, zurückbleibt. — Enthält eine Bleilösung ein Uebermaass einer concentrirten Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Zusatz von Wasser, oder nach Abstumpfung der Säure durch ein Alkali ein Niederschlag. — Fällt man eine Bleilösung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von viel freier Salzsäure, so entsteht ein rother Niederschlag von Chlorblei-Schwefelblei, der jedoch durch überschüssigen Schwefelwasserstoff in schwarzes Schwefelblei verwandelt wird.

5) *Kali* und *Ammon* fällen basische Salze in Form weisser Niederschläge, welche in Ammon unlöslich, in Kali schwer löslich sind. In Auflösungen von essigsaurem Bleioxyd bringt Ammon nicht sogleich einen Niederschlag hervor, indem sich lösliches drittelessigsaures Bleioxyd bildet.

6) *Kohlensaures Natron* fällt *kohlensaures Bleioxyd* ($PbO, CO_2$), als weissen, im Uebermaass des Fällungsmittels, so wie in Cyankalium unlöslichen Niederschlag.

7) *Salzsäure* und lösliche *Chlormetalle* erzeugen in concentrirter Lösung schwere, weisse, in vielem Wasser, besonders beim Erhitzen, lösliche Niederschläge von Chlorblei ($PbCl$). Dasselbe wird von Ammon in basisches Chlorblei ($PbCl, 3PbO + HO$) verwandelt, welches ebenfalls ein weisses, aber in Wasser fast ganz unlösliches Pulver darstellt. In verdünnter Salpetersäure und Salzsäure ist das Chlorblei schwieriger löslich, als in Wasser.

8) *Schwefelsäure*, auch *schwefelsaure Salze*, bewirken weisse, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliche Niederschläge von schwefelsaurem Bleioxyd ($PbO, SO_3$). Die Fällung erfolgt aus verdünnten Lösungen und namentlich solchen, welche viel freie Säure enthalten, erst nach einiger, oft erst nach längerer Zeit. Es ist zweckmässig, einen ziemlichen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zuzusetzen. Die Empfindlichkeit der Reaction wird dadurch gesteigert, indem das schwe-

felsaure Bleioxyd in verdünnter Schwefelsäure unlöslicher ist, als in Wasser. Am besten gelingt die Abscheidung kleiner Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd, wenn man nach dem Zusatz der Schwefelsäure im Wasserbade so weit als möglich verdampft und dann den Rückstand mit Wasser übergiesst. Von concentrirter Salpetersäure wird das schwefelsaure Bleioxyd in etwas aufgenommen, kochende, concentrirte Salzsäure löst es schwierig, Kalilauge leichter auf.

9) *Chromsaures Kali* erzeugt einen gelben, in Kali leicht löslichen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd ($PbO, CrO_3$).

10) Bleiverbindungen geben, mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, sehr leicht weiche, dehnbare Metallkügelchen. Gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit einem gelben Anflug von Bleioxyd.

## §. 114.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Die Metalloxyde der ersten Abtheilung der fünften Gruppe sind in den entsprechenden Chlorverbindungen am deutlichsten charakterisirt, indem uns das verschiedene Verhalten dieser Chlormetalle zu Wasser und Ammon sowohl Erkennung als auch Scheidung derselben gestattet. Kocht man nämlich den die drei Chlormetalle enthaltenden Niederschlag mit etwas viel Wasser, oder übergiesst man ihn wiederholt auf dem Filter mit siedendem Wasser, so löst sich das Chlorblei auf, während Chlorsilber und Quecksilberchlorür ungelöst bleiben. Behandelt man alsdann diese mit Ammon, so wird das Quecksilberchlorür in schwarzes, basisches, im Ueberschuss des Ammons unlösliches Salz verwandelt, während sich das Chlorsilber im Ammon leicht löst und aus dieser Lösung beim Zusatz von Salpetersäure wieder niederfällt. (Bei kleinen Quantitäten ist es gut, zuvor den grössten Theil des Ammons durch Erhitzen zu verjagen.) — In der wässerigen Chlorbleilösung lässt sich das Blei durch Schwefelsäure leicht entdecken.

## Zweite Abtheilung der fünften Gruppe. Durch Salzsäure nicht fällbare Oxyde.

### *Besondere Reactionen.*

## §. 115.

### a. Quecksilberoxyd (HgO).

1) Das Quecksilberoxyd stellt meist eine hochrothe krystallinische, zuweilen mehr orangerothe, beim Zerreiben ein mattes gelbrothes Pulver gebende Masse dar. Beim Erhitzen nimmt es vorübergehend eine dunklere Farbe an, in schwacher Glühhitze zerfällt es in Sauerstoff und Quecksilber. Das Quecksilberoxydhydrat ist gelb. Von Salzsäure und Salpetersäure werden beide leicht aufgenommen.

2) *Die Salze* des Quecksilberoxyds, beziehungsweise die entsprechen-

n Haloidverbindungen, verflüchtigen sich beim Glühen theils unzer-
;t, theils unter Zersetzung. Sie sind meistentheils farblos. Die lös-
hen röthen im neutralen Zustande Lackmus. Das salpetersaure und
s schwefelsaure Quecksilberoxyd werden durch viel Wasser in saure
iliche und basische unlösliche Salze zersetzt.

3) Wird *Schwefelwasserstoffwasser* oder *Schwefelammonium* in sehr ge-
iger Menge zu Quecksilberoxydlösungen gesetzt, so erhält man nach
m Umschütteln einen völlig weissen Niederschlag; ein etwas grösserer
ısatz bewirkt, dass der Niederschlag gelb, orange bis braunroth wird;
ı Ueberschuss der Fällungsmittel aber erzeugt ein rein schwarzes Prä-
›itat von Quecksilbersulfid (HgS). Diese je nach der Menge
s Schwefelwasserstoffs eintretende Farbenveränderung des Niederschla-
s unterscheidet das Quecksilberoxyd von allen anderen Körpern. Sie
t ihre Begründung darin, dass zuerst eine weisse Doppelverbindung
n Quecksilbersulfid mit unzersetztem Quecksilberoxydsalz (bei Queck-
berchlorid z. B. HgCl + 2HgS) entsteht, welche dann, je nachdem
: mehr und mehr mit schwarzem Sulfid gemengt wird, den Nieder-
hlag in den angeführten Nüancen erscheinen lässt. Das Quecksilber-
lfid wird weder von Schwefelammonium, noch von Kali oder Cyan-
lium aufgenommen, in Salzsäure und in Salpetersäure ist es selbst beim
›chen ganz unlöslich. Schwefelkalium nimmt es vollständig auf, Königs-
ısser zersetzt und löst es mit Leichtigkeit.

4) *Kali* bewirkt, in unzureichender Menge zu neutralen oder schwach
uren Quecksilberoxydlösungen gesetzt, einen rothbraunen, im Ueber-
huss zugefügt, einen gelben Niederschlag. Der erstere ist ein ba-
sches Salz, der gelbe hingegen Quecksilberoxydhydrat (HgO,
HO). Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst die Niederschläge nicht
ıf. In sehr sauren Auflösungen tritt die Reaction entweder nicht, oder
ır unvollständig ein; bei Gegenwart von Ammonsalzen entstehen weder
›thbraune, noch gelbe, sondern weisse Niederschläge, Verbindungen von
ˌuecksilberoxydsalz mit Quecksilberamid. So wird z. B. bei Gegenwart
›n überschüssigem Salmiak aus Sublimatlösung Quecksilberchlorid-Queck-
lberamid-Chlorammonium ($HgCl, HgNH_2 + NH_4Cl$) niedergeschlagen.

5) *Ammon* bewirkt ganz ähnliche weisse Niederschläge, wie Kali
ɜi Gegenwart von Salmiak, so fällt es z. B. aus Sublimatlösung Queck-
lberchlorid — Quecksilberamid ($HgCl + HgNH_2$).

6) *Zinnchlorür* bewirkt, in geringer Menge zu Quecksilberoxydsalzen
ɜetzt, eine Reduction zu Oxydul, in Folge welcher ein weisser Nieder-
hlag von Quecksilberchlorür ($Hg_2Cl$) entsteht; im Ueberschuss
ıgefügt, entzieht es dem Quecksilber Sauerstoff und Säure oder den
ılzbildner vollständig, es tritt wie bei dem Quecksilberoxydul eine Aus-
heidung des Quecksilbers in metallischer Form ein. Der zuerst weisse
iederschlag wird daher grau und lässt sich durch Kochen mit Salzsäure
ı Kügelchen vereinigen.

7) *Zu metallischem Kupfer* und mit *Soda* gemengt beim Erhitzen in

einer Glasröhre verhalten sich die Quecksilberoxydsalze wie die des Oxyduls.

§. 116.

b. Kupferoxyd (CuO).

1) Das metallische Kupfer hat eigenthümlich rothe Farbe und starken Glanz, ist mässig hart, dehnbar, schmilzt ziemlich schwer, überzieht sich in Berührung mit Wasser und Luft mit grünem, basisch kohlensaurem Oxyd, beim Glühen an der Luft mit schwarzem Oxyd. Glüht man Kupfer in einer Weingeist- oder Lichtflamme, so färbt sich diese grün. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst sich das Kupfer selbst beim Kochen nicht oder kaum, in Salpetersäure leicht. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwicklung von schwefliger Säure in schwefelsaures Oxyd.

2) Das Kupferoxyd ist ein schwarzes, feuerbeständiges Pulver. Sein Hydrat ist hellblau. In Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sich beide mit Leichtigkeit.

3) Die neutralen Kupferoxydsalze sind meistens in Wasser löslich, die löslichen röthen Lackmus und erleiden, mit Ausnahme des Kupfervitriols, welcher eine etwas höhere Temperatur verträgt, schon in gelinder Glühhitze eine Zersetzung. Sie haben meist im wasserfreien Zustande eine weisse, im wasserhaltigen eine blaue oder grüne Farbe, welche ihre Lösungen noch bei ziemlicher Verdünnung zeigen.

4) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* erzeugen in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen braunschwarze Niederschläge von Kupfersulfid (CuS). Dasselbe löst sich weder in verdünnten Säuren, noch in kaustischen Alkalien. Heisse Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelnatrium nehmen es nicht oder doch nur sehr wenig auf; in Schwefelammonium aber löst sich etwas mehr, daher dieses Reagens zur Trennung des Kupfersulfids von anderen Schwefelmetallen weniger geeignet ist. Von kochender concentrirter Salpetersäure wird das Schwefelkupfer leicht zersetzt und gelöst. Cyankaliumlösung nimmt es vollständig auf. — Enthält eine Kupferlösung ein Uebermaass einer concentrirten Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Zusatz von Wasser ein Niederschlag.

5) *Kali* bewirkt einen hellblauen, voluminösen Niederschlag von Kupferoxydhydrat (CuO, HO). Derselbe wird bei Kaliüberschuss, wenn die Lösungen sehr concentrirt sind, nach einiger Zeit schon in der Kälte, sogleich aber beim Kochen mit der (nöthigenfalls verdünnten) Flüssigkeit, in welcher es suspendirt ist, schwarz und verliert seine voluminöse Beschaffenheit. Das Oxydhydrat geht dabei in Oxyd über.

6) *Kohlensaures Natron* fällt wasserhaltiges basisch kohlensaures Kupferoxyd ($CuO, CO_2 + CuO, HO$) als grünlich blauen, beim Kochen in braunschwarzes Oxyd übergehenden, in Ammon zu einer

lasurblauen, in Cyankalium zu einer bräunlichen Flüssigkeit löslichen Niederschlag.

7) *Ammon* bewirkt, in geringer Menge zugesetzt, einen grünlich blauen Niederschlag eines basischen Kupfersalzes. Derselbe löst sich in mehr zugesetztem Ammon sehr leicht zu einer vollkommen klaren, prächtig lasurblauen Flüssigkeit, welche ihre Farbe dem entstandenen basischen Kupferoxydammoniaksalz verdankt. So bildet sich z. B. bei schwefelsaurem Kupferoxyd $NH_3, CuO + NH_4O, SO_3$. Die blaue Färbung ist nur bei grosser Verdünnung nicht mehr sichtbar. Kali bewirkt in einer solchen blauen Lösung in der Kälte erst nach längerem Stehen einen Niederschlag von blauem Oxydhydrat, beim Kochen aber wird dadurch der gesammte Kupfergehalt als schwarzes Oxyd gefällt. Kohlensaures Ammon zeigt zu Kupfersalzen dasselbe Verhalten, wie reines Ammon.

8) *Ferrocyankalium* erzeugt bei mässiger Verdünnung einen rothbraunen Niederschlag von Ferrocyankupfer (Cfy, 2 Cu), bei sehr starker Verdünnung dagegen nur eine röthliche Färbung. Der Niederschlag ist in verdünnten Säuren unlöslich, von Kali aber wird er zersetzt.

9) *Metallisches Eisen* überzieht sich in Berührung mit Kupferlösungen, wenn diese concentrirt sind, fast augenblicklich, bei grosser Verdünnung aber erst nach einiger Zeit mit einem kupferrothen Ueberzug von metallischem Kupfer. Die Reaction ist höchst empfindlich, sie tritt am schnellsten ein, wenn die Lösung etwas freie Säure (Salzsäure) enthält.

10) Werden Kupferverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der innern *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man ohne gleichzeitigen Beschlag regulinisches Kupfer, das man stets am besten erkennt, wenn man die Masse sammt den sie umgebenden Kohletheilchen in einem kleinen Mörser mit Wasser zerreibt und das Kohlenpulver abschlämmt. Die kupferrothen Metallflitterchen bleiben alsdann zurück.

## §. 117.

### c. Wismuthoxyd ($BiO_3$).

1) Das metallische Wismuth ist röthlich-zinnweiss, von mässigem Glanz, mittelmässig hart, spröde, schmilzt leicht, beschlägt beim Schmelzen auf Kohle dieselbe mit gelbem Oxyd, löst sich leicht in Salpetersäure, kaum in Salzsäure, nicht in verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Wismuth unter Entbindung von schwefliger Säure in schwefelsaures Oxyd.

2) Das Wismuthoxyd ist ein gelbes, beim Erhitzen vorübergehend dunkelgelb werdendes, in der Rothglühhitze schmelzbares Pulver. Das Wismuthoxydhydrat ist weiss. Beide werden von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure leicht gelöst.

3) Die Wismuthsalze sind mit Ausnahme weniger (Chlorwismuth) nicht flüchtig, die meisten werden beim Glühen zersetzt. Sie sind farb-

los, in Wasser theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und werden durch viel Wasser in lösliche saure und unlösliche basische Salze zerlegt.

4) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken in neutralen und sauren Lösungen schwarze, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelwismuth ($Bi\,S_3$). Kochende concentrirte Salpetersäure zersetzt und löst es leicht. Wismuthlösungen, welche einen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, werden erst nach dem Verdünnen mit Wasser von Schwefelwasserstoff gefällt.

5) *Kali* und *Ammon* fällen Wismuthoxydhydrat als weissen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag.

6) *Kohlensaures Natron* fällt basisch *kohlensaures Wismuthoxyd*, $BiO_3$, $CO_2$, als weissen, voluminösen, im Ueberschuss des Fällungsmittels, so wie in Cyankalium unlöslichen Niederschlag.

7) *Chromsaures Kali* schlägt chromsaures Wismuthoxyd als gelbes Pulver nieder. Dasselbe unterscheidet sich von chromsaurem Bleioxyd dadurch, dass es in verdünnter Salpetersäure löslich, in Kali unlöslich ist.

8) Die Reaction, welche das Wismuthoxyd besonders charakterisirt, ist die Zerlegbarkeit seiner neutralen Salze durch *Wasser* in saure lösliche und basische unlösliche Salze. Wird nämlich eine Wismuthlösung mit vielem Wasser verdünnt, so entsteht, wenn keine zu grosse Menge freier Säure zugegen ist, sogleich ein blendend weisser Niederschlag. Bei Chlorwismuth ist die Reaction am empfindlichsten, indem das basische Chlorwismuth ($Bi\,Cl_3$, $2\,Bi\,O_3$) in Wasser fast absolut unlöslich ist. Entsteht in salpetersauren Lösungen, in Folge der Anwesenheit einer zu grossen Menge freier Säure, durch Wasser kein Niederschlag, so muss man, um ihn hervorzurufen, den Ueberschuss der Säure durch Abdampfen entfernen, ehe man Wasser zusetzt. Von den unter gleichen Umständen entstehenden basischen Antimonsalzen sind die Wismuthniederschläge durch ihre Unlöslichkeit in Weinsteinsäure leicht zu unterscheiden.

9) Werden Wismuthverbindungen mit *Soda* gemengt im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, so erhält man spröde, unter dem Hammer zerspringende Wismuthkörner. Gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit einem geringen gelben Anflug von Oxyd.

## §. 118.

### d. Cadmiumoxyd (CdO).

1) Das metallische Cadmium ist zinnweiss, glänzend, nicht sehr hart, dehnbar, schmilzt unter der Rothglühhitze, verdampft etwas über dem Siedepunkte des Quecksilbers. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit braunem, die Kohle beschlagendem *Rauche von Oxyd*. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es un-

ter Wasserstoffentwicklung auf, am leichtesten aber wird es von Salpetersäure gelöst.

2) Das Cadmiumoxyd ist ein gelbbraunes, feuerbeständiges Pulver. Sein Hydrat ist weiss. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind beide leicht auflöslich.

3) Die Cadmiumoxydsalze sind farblos oder weiss, meist in Wasser löslich. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und werden beim Glühen zersetzt.

4) *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen lebhaft gelbe, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelcadmium (CdS). Kochende concentrirte Salpetersäure zersetzt und löst es mit Leichtigkeit. Lösungen mit zu grossem Säureüberschuss werden durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Verdünnen gefällt.

5) *Kali* bewirkt einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat (CdO, HO).

6) *Ammon* schlägt ebenfalls weisses Oxydhydrat nieder, überschüssiges Ammon aber löst den Niederschlag wieder leicht und vollständig zur farblosen Flüssigkeit auf.

7) *Kohlensaures Kali* und *kohlensaures Ammon* bewirken weisse, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von kohlensaurem Cadmiumoxyd (CdO, $CO_2$). Ammonsalze verhindern die Fällung nicht. Von Cyankaliumlösung wird der Niederschlag leicht aufgenommen. Aus verdünnten Lösungen setzt sich der Niederschlag erst bei längerem Stehen ab.

8) Werden Cadmiumverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, so beschlägt sich die Kohle, indem das reducirte Metall sogleich wieder verflüchtigt und beim Durchgang durch die äussere Flamme oxydirt wird, mit einem braungelben Anflug von Cadmiumoxyd, der sich am deutlichsten nach dem Erkalten wahrnehmen lässt.

---

## §. 119.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Die Metalloxyde der zweiten Abtheilung der fünften Gruppe können, wie angeführt, vom Quecksilberoxydul und Silberoxyd durch Salzsäure vollständig, vom Bleioxyd aber nur unvollständig geschieden werden. — Das Quecksilberoxyd ist von den anderen durch die Unlöslichkeit der ihm entsprechenden Schwefelungsstufe in kochender Salpetersäure unterschieden. Dieses Verhalten bietet ein bequemes Mittel zu seiner Trennung dar. Die Reactionen mit Zinnchlorür oder metallischem Kupfer, wie auch die auf trocknem Wege lassen es ausserdem, wenn das Oxydul entfernt ist, mit Leichtigkeit erkennen. — Von den noch übrigen Oxyden scheidet sich das Bleioxyd bei Zusatz von Schwefelsäure aus. Die Abscheidung ist am vollständigsten,

wenn man die Flüssigkeit nach Zusatz der Schwefelsäure im W
verdampft und den Rückstand mit Wasser verdünnt. — Das Wi
lässt sich durch im Ueberschuss zugesetztes Ammon vom Ku
Cadmiumoxyd trennen, da die letzteren im Ammonüberschusse lö
Löst man den abfiltrirten Niederschlag in möglichst wenig Sal
setzt Wasser zu, so gereicht die entstehende milchige Trübung
stätigung. — Die Gegenwart einer bedeutenderen Menge von Ku
verräth sich leicht durch die blaue Farbe der ammoniakalischen
Kleinere Mengen entdeckt man, indem man diese verdampft, de
stand mit etwas Salzsäure und Wasser aufnimmt, dann Ferrocy
zusetzt. — Die Trennung des Kupferoxyds vom Cadmiumoxyd
durch kohlensaures Ammon bewerkstelligen; es werden jedoch
Mengen von Cadmium auf diese Weise leicht übersehen. Sicher
Trennung durch Cyankalium. Man versetzt die neutrale oder
sung mit kohlensaurem Natron, bis ein Niederschlag entsteht, f
kalium zu bis zur Wiederlösung, dann Schwefelwasserstoffwasser
und fügt, um etwa mit niedergefallenes Schwefelkupfer zu löse
genfalls noch etwas Cyankalium zu. Die Ausscheidung des gelbe
felcadmiums lässt das Cadmium erkennen, das Kupfer kann aus
trat durch Salzsäure als Schwefelkupfer niedergeschlagen werde

## §. 120.

### Sechste Gruppe.

### Goldoxyd, Platinoxyd, Antimonoxyd, Zinnoxyd oxydul, Arsenige und Arseniksäure *).

*Eigenschaften der Gruppe.* Die den genannten Oxyden en
den Schwefelungsstufen sind in verdünnten Säuren unlöslich. ]
schen Schwefelmetallen verbinden sie sich zu löslichen Schw
in welchen sie die Rolle der Säure spielen. Es werden daher o
Oxyde durch Schwefelwasserstoff aus angesäuerten Lösungen v
aus alkalischen Lösungen aber nicht gefällt. Die niederges
Schwefelmetalle lösen sich in Schwefelammonium, Schwefelkali
und werden durch Zusatz von Säuren aus diesen Lösungen wied

Wir bringen die Oxyde dieser Gruppe in zwei Abtheilu
unterscheiden:

1) Solche, deren entsprechende Schwefelungss
Salzsäure und in Salpetersäure unlöslich
beim Schmelzen mit salpetersaurem und kohlensaurem N
gulinische Metalle liefern, nämlich Goldoxyd und Platino

*) Die beiden Arseniksäuren werden bei den Säuren noch einmal
Sie wurden den Metalloxyden angereiht, weil das Verhalten des
arsens sie leicht mit einigen Oxyden der sechsten Gruppe verwec
und weil man beim Gang der Analyse das Schwefelarsen stets mit
antimon, Schwefelzinn u. s. w. in einem Niederschlage erhält.

he, deren entsprechende Schwefelverbindungen ochender Salzsäure oder Salpetersäure löslich sind beim Schmelzen mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron xyde oder Säuren übergehen, welche sich mit dem Natron veren. Die angeführten Oxyde des Antimons, Zinns und Arseniks.

Erste Abtheilung.

*Besondere Reactionen.*

§. 121.

. Goldoxyd ($AuO_3$).

Das metallische Gold ist röthlich gelb, sehr glänzend, ziemlich ausserst dehnbar, schmilzt schwierig, oxydirt sich beim Glühen uft nicht, löst sich in Salzsäure, in Salpetersäure und in Schwenicht, wohl aber in Chlor enthaltenden oder Chlor entwickeln-igkeiten, z. B. in Königswasser. Die Lösungen enthalten Gold-

Das Goldoxyd ist ein schwarzbraunes, sein Hydrat ein kastanien- Pulver. Beide werden durch Licht und Wärme reducirt, von re leicht, von verdünnten Sauerstoffsäuren hingegen nicht gelöst. trirte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen ein wenig Goldoxyd. r scheidet es aus den Lösungen wieder ab.

) Sauerstoffsalze des Goldes sind so gut wie nicht bekannt. Die salze sind gelb, ihre Lösungen zeigen diese Färbung bis zu groserdünnung. Alle werden beim Glühen mit Leichtigkeit zerlegt. le Goldchloridlösung röthet Lackmus.

4) *Schwefelwasserstoff* fällt aus neutralen und sauren Lösungen alles als schwarzes, in einfachen Säuren unlösliches, in Kali theilweise, schwefelten alkalischen Schwefelmetallen und in Königswasser vollig lösliches Schwefelgold ($AuS_3$).

5) *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag. Ein Ueberss des Fällungsmittels löst ihn nur dann leicht wieder auf, wenn das wefelammonium überschüssigen Schwefel enthält.

6) *Ammon* bewirkt, jedoch nur in concentrirteren Lösungen, röthh gelbe Niederschläge von Goldoxydammoniak (Knallgold). Je urer die Lösung ist und je mehr überschüssiges Ammon zugesetzt wird, m so mehr Gold bleibt gelöst.

7) Zinnchlorid enthaltendes *Zinnchlorür* erzeugt auch in höchst verünnten Goldlösungen einen purpurrothen, zuweilen mehr violetten oder 's Braunrothe neigenden Niederschlag oder eine solche Färbung von ogenanntem Goldpurpur (einer wasserhaltigen Verbindung von Zinnxyd - Goldoxydul mit Zinnoxyd - Zinnoxydul: $AuO, SnO_2 + SnO, SnO_2 + 4HO$). Der Niederschlag ist in Salzsäure unlöslich.

8) *Eisenoxydulsalze* reduciren das Goldchlorid in seinen Lösungen

und scheiden metallisches Gold in Gestalt eines höchst feinen braunen Pulvers, welches beim Drücken mit einer Messerklinge oder dergleichen Metallglanz zeigt, daraus ab. Die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, erscheint bei durchfallendem Lichte schwärzlich blau.

## §. 122.

### b. Platinoxyd ($PtO_2$).

1) Das metallische Platin ist hellstahlgrau, sehr glänzend, ziemlich hart, sehr schwer schmelzbar, oxydirt sich nicht beim Glühen an der Luft. — Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es nicht, Königswasser dagegen löst es, namentlich beim Erwärmen. Die Lösung enthält Platinchlorid.

2) Das Platinoxyd ist ein schwarzbraunes, sein Hydrat ein rothbraunes Pulver. Beide werden beim Erhitzen reducirt. Sie sind in Salzsäure leicht, in Sauerstoffsäuren schwer löslich.

3) Die Platinoxydsalze werden beim Glühen zerlegt. Sie haben eine rothbraune Farbe, welche ihre Lösungen bis zu bedeutender Verdünnung zeigen. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus.

4) *Schwefelwasserstoff* schlägt aus sauren und neutralen, nicht aber, oder wenigstens nicht vollständig, aus alkalischen Lösungen nach einiger Zeit schwarzbraunes Schwefel-Platin ($PtS_2$) nieder. Erhitzt man die schwefelwasserstoffhaltige Lösung, so entsteht der Niederschlag sogleich. Alkalische Schwefelmetalle, namentlich höher geschwefelte, lösen ihn, wenn sie in grossem Ueberschuss angewendet werden. In Salzsäure, wie auch in Salpetersäure ist das Schwefelplatin unlöslich, Königswasser nimmt es auf.

5) *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag, von einem grossen Uebermaasse des Fällungsmittels wird er, wenn dieses überschüssigen Schwefel enthält, vollständig aufgenommen. Säuren fällen ihn aus dieser Lösung unverändert.

6) *Kali* und *Ammon* bewirken in nicht allzu verdünnten, mit etwas Salzsäure vermischten Platinlösungen gelbe, krystallinische, in Säuren unlösliche, im Ueberschusse der Fällungsmittel beim Erhitzen lösliche Niederschläge von Kalium- und Ammonium-Platinchlorid. Aus verdünnten Lösungen werden die Niederschläge erhalten, wenn man die mit Kali oder Ammon (oder auch mit Chlorkalium oder Chlorammonium) vermischte noch saure Lösung im Wasserbade zur Trockne bringt und den Rückstand mit schwachem Weingeist behandelt, bis die alkalischen Chlormetalle sich gelöst haben.

7) *Zinnchlorür* bewirkt, in Lösungen, welche viel freie Salzsäure enthalten, in Folge einer Reduction des Oxyds oder Chlorids zu Oxydul oder Chlorür, eine intensive dunkelbraunrothe Färbung der Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag.

§. 123.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Die Reactionen des Goldes und Platins gestatten, wenigstens theilweise, sowohl eine Erkennung dieser Metalle bei Gegenwart vieler anderer Oxyde, als auch namentlich dann, wenn Platin und Gold sich in einer Lösung befinden. Im letzteren Falle dampft man entweder die Lösung mit Salmiak zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Weingeist, um das Platin im Niederschlag, das Gold in Lösung zu bekommen, — oder man fällt das Gold mit Eisenchlorür und filtrirt nach längerem Stehen ab. Im Filtrat kann dann das Platin nach dem Eindampfen und nach Zusatz von Weingeist mit Salmiak nachgewiesen werden. Letztere Methode ist nur dann anwendbar, wenn beide Metalle als Chloride in Lösung sind.

Zweite Abtheilung der sechsten Gruppe.

*Besondere Reactionen.*

§. 124.

a. Antimonoxyd ($SbO_3$).

1) Das metallische Antimon ist bläulich-zinnweiss, glänzend, hart, spröde, leicht schmelzbar. Erhitzt man es auf Kohle vor dem Löthrohr, so stösst es einen dicken weissen, die Kohle beschlagenden Rauch von Antimonoxyd aus; diese Erscheinung dauert noch eine Weile fort, auch wenn man die Probe aus der Flamme genommen hat, sie wird besonders deutlich, wenn man mit dem Löthrohr einen Luftstrom auf die Probe richtet. — Hält man dagegen diese ruhig, so dass der Rauch gerade aufsteigt, so umgiebt sich das Metallkorn mit einem Netz von spiessigen, glänzenden Antimonoxydkrystallen. Salpetersäure oxydirt das Antimon leicht, verdünnte verwandelt es fast ganz in Oxyd, concentrirtere in Antimonsäure; beide sind in Salpetersäure kaum löslich, doch finden sich in der vom Niederschlag abfiltrirten sauren Flüssigkeit stets Spuren von Antimon. Salzsäure, selbst kochende, greift das Antimon nicht an, Königswasser löst es leicht. Die Lösung enthält, je nach der Dauer der Einwirkung und der Concentration, Chlorür ($SbCl_3$), oder Chlorid ($SbCl_5$).

2) Das Antimonoxyd stellt je nach seiner Darstellungsweise entweder weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle, oder ein graulichweisses Pulver dar. Es schmilzt in gelinder Glühhitze und verflüchtigt sich ohne Zersetzung in höherer Temperatur. Von Salzsäure und Weinsteinsäure wird es leicht, von Salpetersäure kaum merklich gelöst. Mit Cyankalium geschmolzen, wird es leicht reducirt.

3) Die Salze des Antimonoxyds werden beim Glühen zum Theil zersetzt, die Haloidsalze verflüchtigen sich leicht und ohne Zerlegung. Die löslichen neutralen Antimonsalze röthen Lackmus; durch viel Wasser werden sie in unlösliche basische und lösliche saure Salze verwandelt. So scheidet Wasser aus der Lösung des Antimonchlorürs in Salz-

säure einen weissen, voluminösen, nach einiger Zeit schwer und krystallinisch werdenden Niederschlag von basischem Chlorantimon (Algarothpulver), $SbCl_3, 5 SbO_3$, ab. Weinsteinsäure löst den Niederschlag mit Leichtigkeit, sie verhindert daher auch die Fällung, wenn sie, vor dem Verdünnen mit Wasser, zugesetzt wird. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das basische Antimonchlorür von den unter gleichen Umständen gebildeten basischen Wismuthsalzen.

4) *Schwefelwasserstoff* schlägt das Antimonoxyd aus neutralen Lösungen unvollkommen, aus alkalischen nicht, oder wenigstens nicht vollständig, aus sauren aber vollständig als orangerothes Antimonsulfür ($SbS_3$) nieder. Der Niederschlag wird von Kali und von alkalischen Schwefelmetallen, besonders wenn diese einen Ueberschuss an Schwefel enthalten, leicht, von Ammon wenig, von doppeltkohlensaurem Ammon aber, wenn er frei von eingemengtem Schwefel, so wie von antimonigem oder Antimon-Sulfid ist, fast nicht aufgenommen. In verdünnten Säuren ist er unlöslich. Concentrirte kochende Salzsäure löst denselben unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Beim Erhitzen an der Luft geht er in ein Gemenge von antimoniger Säure mit Schwefelantimon über. Wird er mit salpetersaurem Natron verpufft, so erhält man schwefelsaures und antimonsaures Natron. — Kocht man die kalische Auflösung des Antimonsulfürs mit Wismuthoxyd, so entsteht Schwefelkupfer, und in der Lösung bleibt Antimonoxyd in Kali gelöst. Schmilzt man Schwefelantimon mit Cyankalium, so bekommt man regulinisches Antimon und Schwefelcyankalium. Nimmt man die Operation in einem, unten zu einer Kugel aufgeblasenen Röhrchen, oder in einem Strome von kohlensaurem Gas vor (siehe §. 127. 11.), so bekommt man keinen Sublimat von Antimon. Erhitzt man hingegen mit Soda oder mit Soda und Cyankalium gemengtes Schwefelantimon in einem Strome von Wasserstoffgas (vergl. §. 127. 4.), so erhält man einen Antimonspiegel in der Röhre dicht hinter der Stelle, an der das Gemenge lag.

5) *Schwefelammonium* bewirkt einen orangerothen Niederschlag von Antimonsulfür. Ein Uebermaass des Fällungsmittels nimmt ihn, wenn es überschüssigen Schwefel enthält, leicht auf. Säuren schlagen aus dieser Lösung Antimonsulfid ($SbS_5$) nieder. Seine Orange-Farbe erscheint jedoch alsdann meist durch beigemengten Schwefel heller.

6) *Kali, Ammon, kohlensaures Kali* und *kohlensaures Ammon* schlagen aus den Lösungen des Antimonchlorürs oder einfacher Antimonoxydsalze, nicht aber, wenigstens nicht sogleich, aus der Lösung des Brechweinsteins oder analoger Verbindungen, weisses voluminöses Antimonoxyd nieder, welches in einem Uebermaasse von Kali ziemlich leicht, in Ammon nicht, in kohlensaurem Kali nur in der Wärme löslich ist.

7) *Metallisches Zink* scheidet aus allen Antimonoxydlösungen, wenn sie keine freie Salpetersäure enthalten, metallisches Antimon als schwarzes Pulver ab. Enthalten sie aber freie Salpetersäure, so schlägt *sich gleichzeitig mit* dem Metall Antimonoxyd nieder.

8) Bringt man eine Auflösung von Antimonoxyd mit *Zink* und *Schwefelsäure* zusammen, so oxydirt sich das Zink nicht nur auf Kosten des Sauerstoffs aus dem Wasser, sondern auch auf Kosten dessen im Antimonoxyd. Antimon scheidet sich also metallisch ab, ein Theil desselben verbindet sich aber im Moment der Abscheidung mit Wasserstoff zu Antimonwasserstoffgas ($SbH_3$). Nimmt man diese Operation in einer Gasentbindungsflasche vor, verschliesst die Oeffnung derselben mit einem Kork, in welchen der eine Schenkel einer Glasröhre gepasst ist, deren anderer in eine fein ausgezogene, am Ende abgekneipte Spitze ausgeht *), und entzündet, nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, das aus der feinen Oeffnung strömende Wasserstoffgas, so erscheint die Flamme durch das beim Verbrennen des Antimonwasserstoffs sich ausscheidende, in derselben glühende Antimon bläulichgrün; es erhebt sich daraus ein weisser Rauch von Antimonoxyd, der sich leicht an kalte Körper anlegt und von Wasser nicht gelöst wird. — Hält man aber einen kalten Körper, am besten eine Porzellanschale, in die Flamme, so setzt sich darauf das metallische Antimon höchst fein zertheilt, mit tiefschwarzer Farbe, als fast glanzloser Fleck ab. — Erhitzt man die Glasröhre, durch welche das Gas strömt, in der Mitte zum Glühen, so nimmt die bläulichgrüne Färbung der Flamme ab, und man erhält gleichzeitig zu beiden Seiten der erhitzten Stelle in der Glasröhre einen silberglänzenden Metallspiegel von Antimon.

Da die Säuren des Arsens unter gleichen Umständen ähnliche Flecken von metallischem Arsen geben, so ist es nothwendig, die entstandenen näher zu prüfen, ehe man mit Bestimmtheit sagen kann, ob sie aus Antimon bestehen oder solches enthalten. Bei den in einer Porzellanschale enthaltenen Flecken erreicht man seinen Zweck am einfachsten, indem man sie mit einer Auflösung von Chlornatron — unterchlorigsaurem Natron mit Chlornatrium — (durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit etwas überschüssigem kohlensaurem Natron und Filtriren zu erhalten) übergiesst, wodurch sie nicht oder doch erst nach sehr langer Einwirkung verschwinden (während Arsenflecken sich sogleich lösen); — einen in der Glasröhre enthaltenen Spiegel dagegen prüft man am sichersten, indem man durch die ihn enthaltende Röhre einen ganz langsamen Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas leitet und den Spiegel mit einer einfachen Spirituslampe von aussen nach innen zu, also gegen die Richtung des Gasstromes, erhitzt. Der Spiegel verwandelt sich alsdann in mehr oder weniger rothgelbes, in dicken Schichten fast schwarz erscheinendes Schwefelantimon. Führt man nun durch die nämliche Glasröhre einen schwachen Strom trocknen salzsauren Gases, so verschwin-

*) Bei genauen Prüfungen muss das Gas, um das Mitreissen von Feuchtigkeit in die Röhre, aus welcher es ausströmt, zu verhüten, durch eine weitere mit Baumwolle oder mit Chlorcalcium locker angefüllte Röhre geleitet werden. Vergleiche die zur Marsh'schen Arsenprüfung gehörige Abbildung, §. 127. 9.

det das Schwefelantimon, wenn es eine dünne Schicht bildete, augenblicklich, wenn der Anflug dicker war, in wenigen Secunden. Das Schwefelantimon setzt sich nämlich leicht mit dem Chlorwasserstoff um, und das entstehende Antimonchlorür ist in dem Strome des salzsauren Gases ausserordentlich flüchtig. Leitet man denselben in etwas Wasser, so lässt sich in diesem die Gegenwart des Antimons mit Leichtigkeit durch Schwefelwasserstoff nachweisen. Durch diese Vereinigung von Reactionen ist das Antimon von allen anderen Metallen mit Sicherheit zu unterscheiden.

9) Setzt man mit *Soda* und *Cyankalium* gemengte Antimonverbindungen im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* aus, so erhält man spröde Kügelchen von metallischem Antimon, welche an den eigenthümlichen Erscheinungen, unter denen sie sich oxydiren, leicht erkannt werden, vergl. §. 124. 1.

## §. 125.

### b. Zinnoxydul (SnO).

1) Das metallische Zinn ist hell-grauweiss, stark glänzend, weich, dehnbar, knistert beim Biegen, oxydirt sich, an der Luft erhitzt, zu grauweissem Oxyd, beschlägt, auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, dieselbe weiss. Concentrirte Salzsäure löst das Zinn unter Wasserstoffentwicklung zu Chlorür, Königswasser je nach Umständen zu Chlorür und Chlorid, oder nur zu Chlorid. Verdünnte Schwefelsäure löst es schwierig, concentrirte verwandelt es beim Erhitzen in schwefelsaures Oxyd. Mässig verdünnte Salpetersäure oxydirt es, namentlich beim Erwärmen, leicht, das gebildete weisse Oxyd löst sich nicht in der überschüssigen Säure.

2) Das Zinnoxydul ist ein schwarzes oder grauschwarzes Pulver. Sein Hydrat ist weiss. Mit Cyankalium geschmolzen wird es reducirt. In Salzsäure ist es leicht löslich. Salpetersäure verwandelt es in im Ueberschuss der Säure unlösliches Oxyd.

3) Die Zinnoxydulsalze werden beim Erhitzen zerlegt; sie sind farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus. Die Zinnoxydulsalze ziehen begierig Sauerstoff aus der Luft an und gehen theilweise oder ganz in Oxydsalze über, daher wird die Lösung des Zinnchlorürs bald trübe, wenn das Glas oft geöffnet wird und wenig freie Säure vorhanden ist, — daher löst sich nur ganz frisch bereitetes Zinnchlorür klar in luftfreiem Wasser etc.

4) *Schwefelwasserstoff* fällt aus neutralen und sauren, nicht aber, oder wenigstens nicht vollständig, aus alkalischen Lösungen dunkelbraunes wasserhaltiges Zinnsulfür (SnS). Dasselbe löst sich in Einfach-Schwefelammonium nicht oder kaum, in gelbem, höher geschwefeltem leicht. Aus dieser Lösung fällen Säuren gelbes Sulfid, gemengt mit Schwefel. Das Zinnsulfür löst sich auch in Kali- und Natronlauge. Säuren fällen aus diesen Lösungen braunes Sulfür. Kochende Salzsäure löst

unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung; kochende Salpetersäure verndelt es in unlösliches Zinnoxyd.

5) *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag von wasserltigem Zinnsulfür.

6) *Kali*, *Ammon*, *kohlensaures Kali* und *kohlensaures Ammon* fällen isses, voluminöses Zinnoxydulhydrat (SnO, HO), welches von erschüssigem Kali leicht aufgenommen wird, im Uebermaasse der anren Fällungsmittel aber unlöslich ist. Erhitzt man die kalische Lösung concentrirten Zustande, oder concentrirt man sie durch Abdampfen, scheidet sich wasserfreies Oxydul in Form brauner Flocken aus.

7) *Goldchlorid* bewirkt in Zinnchlorür- oder Zinnoxydullösungen, nn denselben, ohne zu erwärmen, etwas Salpetersäure zugesetzt wird, ien Niederschlag oder eine Färbung von Goldpurpur, vergl. §. 121. 7.

8) Wird Zinnchlorür- oder Zinnoxydullösung zu überschüssiger *ecksilberchloridsolution* gesetzt, so entsteht, indem das Zinnsalz dem ecksilberchlorid die Hälfte seines Chlors entzieht, ein weisser Niederlag von Quecksilberchlorür.

9) Werden Zinnoxydulverbindungen mit *Soda* und etwas *Borax* oder sser mit einem Gemenge von gleichen Theilen *Soda* und *Cyankalium* mengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, erhält man dehnbare Körnchen von metallischem Zinn. Man kennt dieselben am besten, wenn man die Probe nebst den umgebenden hletheilen in einem Mörserchen mit Wasser heftig drückend reibt d die Kohle alsdann abschlämmt. Bei starkem Erhitzen der Zinnkörnen beschlägt sich die Kohle mit weissem Oxyd.

## §. 126.

### c. Zinnoxyd ($SnO_2$).

1) Das Zinnoxyd ist ein weisses bis strohgelbes, beim Erhitzen vorergehend braun werdendes Pulver. — Es bildet mit Säuren, Basen d Wasser zwei verschiedene Reihen von Verbindungen. — Das aus nchloridlösung durch Alkalien gefällte Hydrat löst sich in Salzsäure cht, das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn dargestellte das Metazinnsäurehydrat — nicht. Kocht man es aber damit eine it lang, und fügt viel Wasser zu, so erhält man eine klare Lösung. im Kochen scheidet sich aus derselben Metazinnsäurehydrat ab, wähid beim Kochen einer mit Wasser stark verdünnten Lösung des Chlorids wöhnliches Hydrat niederfällt.

2) Die Zinnoxydsalze werden beim Glühen zersetzt und sind farb. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus.

3) *Schwefelwasserstoff* fällt aus sämmtlichen sauren und neutralen sungen, besonders beim Erhitzen, einen bei überschüssiger Zinnoxydung weissen, flockigen, bei überschüssigem Schwefelwasserstoff etwas tt gelben Niederschlag. Ersterer ist wohl ohne Zweifel (eine Analyse

desselben ist nicht bekannt) bei Zinnchloridlösung Zinnchlorid-Zinnsulfid, letzterer ist wasserhaltiges Zinnsulfid ($SnS_2$). Alkalische Lösungen werden nicht niedergeschlagen. Das Zinnsulfid löst sich etwas schwer in reinem und kohlensaurem Ammon, leicht in Kali, alkalischen Schwefelmetallen und in concentrirter kochender Salzsäure. Salpetersäure verwandelt es in unlösliches Zinnoxyd. Beim Verpuffen des Zinnsulfids mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron erhält man schwefelsaures Natron und Zinnoxyd. Kocht man die Lösung des Zinnsulfids in Kali mit Wismuthoxyd, so bildet sich Schwefelwismuth und Zinnoxyd, welches letztere in der kalischen Flüssigkeit gelöst bleibt.

4) *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag von wasserhaltigem Zinnsulfid, ein Ueberschuss des Fällungsmittels nimmt ihn mit Leichtigkeit auf. Säuren scheiden aus dieser Lösung das Zinnsulfid wieder unverändert ab.

5) *Kali* und *Ammon*, *kohlensaures Natron* und *kohlensaures Ammon* bewirken weisse Niederschläge, welche je nach der Beschaffenheit der Lösung Zinnoxydhydrat oder Metazinnsäurehydrat sind. Beide lösen sich in überschüssigem Kali leicht.

6) *Metallisches Zink* fällt aus Zinnchlorid oder Zinnoxydsalz-Lösungen bei Abwesenheit von freier Säure weisses, gelatinöses Oxydhydrat, bei Gegenwart einer genügenden Menge von freier Salzsäure aber metallisches Zinn in Gestalt grauer Blättchen oder als schwammartige Masse.

7) Vor dem Löthrohre verhalten sich die Zinnoxydverbindungen wie die des Zinnoxyduls.

## §. 127.

### d. Arsenige Säure ($AsO_3$).

1) Das metallische Arsen ist schwarzgrau, spiegelnd; an trockner Luft behält es seinen Glanz, an feuchter verliert es denselben, indem es sich mit Suboxyd überzieht; daher erscheint das käufliche Arsenmetall matt, auf den Krystallflächen bronzefarbig schillernd. Das Arsen ist nicht sehr hart, sehr spröde, es verdampft, ohne zuvor zu schmelzen, bei dunkler Glühhitze. Die Dämpfe haben einen höchst charakteristischen, knoblauchartigen Geruch, der von dem entstehenden dampfförmigen Arsensuboxyd herrührt. Erhitzt man das Arsen bei vollem Luftzutritt, so verbrennt es — bei stärkerer Hitze mit bläulicher Flamme — einen weissen Rauch von arseniger Säure ausstossend, der sich an kalte Körper anlegt. Erhitzt man es in einer unten verschlossenen Glasröhre, so verflüchtigt es sich grösstentheils unoxydirt und legt sich über der erhitzten Stelle als glänzender schwarzer (in sehr dünnen Schichten braunschwarzer) Sublimat (als Arsenspiegel) an. — In Berührung mit Luft und Wasser oxydirt sich das Arsen langsam zu arseniger Säure; schwache Salpetersäure oxydirt es beim Erhitzen zu arseniger Säure, welche sich nur wenig im Säureüberschuss löst, starke verwandelt es theilweise in Arsen-

säure; von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht gelöst, concentrirte kochende Schwefelsäure oxydirt es unter Entwicklung von schwefliger Säure zu arseniger Säure.

2) Die arsenige Säure stellt meistens entweder eine durchsichtige, glasartige oder eine weisse, porzellanartige Masse dar. Zerrieben erscheint sie als ein sandiges, schweres, weisses Pulver. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen in weissen, geruchlosen Dämpfen. Nimmt man das Erhitzen in einer Glasröhre vor, so erhält man einen aus kleinen, glänzenden Oktaedern und Tetraedern bestehenden Sublimat. Von Wasser wird die arsenige Säure gleich einem fetten Körper nur schwierig benetzt; in kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich. Von Salzsäure, so wie von Kali- und Natronlauge wird sie in reichlicher Menge aufgenommen. Beim Kochen mit Königswasser löst sie sich zu Arsensäure. Sie wirkt sehr giftig.

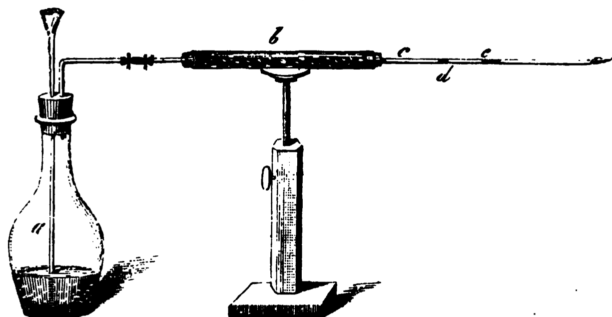
3) Die arsenigsauren Salze zerfallen grösstentheils beim Glühen, und zwar entweder in sich verflüchtigendes Arsen und arsensaures Salz, oder in arsenige Säure und Basis. — Von den arsenigsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Base in Wasser löslich, die in Wasser unlöslichen werden von Salzsäure aufgenommen oder wenigstens zersetzt.

4) *Schwefelwasserstoff* schlägt die Lösung der arsenigen Säure und die ihrer neutralen Salze langsam und unvollständig, bei Gegenwart einer freien Säure augenblicklich und vollständig, mit lebhaft gelber Farbe nieder. Alkalische Lösungen werden nicht gefällt. Der gelbe Niederschlag von arsenigem Sulfid ($AsS_3$) wird von reinen, von einfach- und doppelt-kohlensauren Alkalien, so wie von alkalischen Schwefelmetallen schnell und vollständig, von Salzsäure fast nicht aufgenommen. Kochende Salpetersäure zersetzt und löst ihn leicht. Beim Verpuffen desselben mit Soda und salpetersaurem Natron erhält man arseniksaures und schwefelsaures Natron. Beim Kochen einer kalischen Lösung des arsenigen Sulfids mit Kupferoxyd bildet sich Schwefelkupfer und arseniksaures Kali. Beim Kochen der gleichen Lösung mit hydratischem, kohlensaurem oder basisch salpetersaurem Wismuthoxyd entsteht Schwefelwismuth und arsenigsaures Kali.

Mengt man Schwefelarsen mit drei bis vier Theilen Soda unter Zusatz von etwas Wasser, streicht die breiartige Masse auf kleine Glassplitterchen und erhitzt diese, nach gutem Austrocknen, in einer Glasröhre, durch welche trocknes Wasserstoffgas geleitet wird, rasch zum Glühen, so wird, wenn die Temperatur hoch genug ist, alles Arsen reducirt und ausgetrieben. Einen Theil desselben erhält man in Form eines Metallspiegels in der Glasröhre, der Rest wird in dem Gas suspendirt fortgerissen und bewirkt, dass dasselbe, angezündet, mit bläulicher Flamme brennt, so wie dass man Arsenflecken auf einer in die Flamme gehaltenen Porzellanschale bekommt. Die Meinung, dass hierbei Arsenwasserstoff entstehe, ist irrig, obgleich man durch Erhitzen der Röhre an einer zweiten Stelle, hinter dem glühenden Theile nochmals einen Metallspiegel

bekommt. Diese Erscheinung beruht darauf, dass sich die suspendirten Arsentheilchen an der glühenden Stelle wiederum in Arsendampf verwandeln, der sich an der kalten Glasröhre verdichtet. Dass dem so sei, ersieht man leicht, wenn man das mit den Arsentheilchen beladene Gas durch Wasser, dann durch eine lange mit befeuchteter Baumwolle gefüllte Röhre leitet. Es entweicht alsdann reines Wasserstoffgas aus der Röhre, alles Arsen bleibt in dem Wasser und der Baumwolle als schwarzes Pulver zurück. — Beim Zusammenschmelzen von 2 Aeq. arsenigem Sulfid und 4 Aeq. Soda entsteht zuerst Schwefelarsen-Schwefelnatrium und arsenigsaures Natron. Beim Erhitzen dieser Producte in Wasserstoffgas wird am Anfange nur die arsenige Säure, bei stärkerem Erhitzen aber auch das Schwefelarsen in metallisches Arsen übergeführt. — Diese Reductionsmethode giebt zwar sehr genaue Resultate, sie gestattet jedoch nicht, Arsen von Antimon mit genügender Sicherheit zu unterscheiden, oder jenes neben diesem zu entdecken, vergl. §. 124. 4. Dem Apparat giebt man folgende Einrichtung.

Fig. 9.




*a* ist die Entwicklungsflasche, *b* eine Röhre mit Chlorcalcium, *c* die Röhre, in welcher bei *d* das Glassplitterchen mit dem Gemenge liegt. Man erwärmt dieses, wenn der Apparat vollständig mit reinem Wasserstoffgas erfüllt ist, erst ganz gelinde, um etwa noch vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen, dann plötzlich sehr stark, am besten mit der Löthrohrflamme, um das Sublimiren unzersetzten Schwefelarsens zu verhüten. Bei *e* legt sich alsdann der Metallspiegel an. — Eine andere Methode, das Schwefelarsen in metallisches Arsen überzuführen, welche mit grösster Empfindlichkeit den Vorzug verbindet, Verwechselung des Arsens mit Antimon unmöglich zu machen, wird unter Nummer 11 dieses Paragraphen besprochen werden.

5) *Schwefelammonium* bewirkt ebenfalls die Bildung von arsenigem Sulfid. Es scheidet sich dasselbe jedoch, wenn die Lösungen neutral *oder alkalisch* sind, nicht aus, sondern bleibt als Schwefelarsen-Schwefel-

ımonium gelöst. Bei Zusatz von freier Säure wird es aus dieser Lö-ıg sogleich gefällt.

6) *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt in der wässrigen Lösung der ıenigen Säure keine oder nur eine ganz geringe gelblichweisse Trübung, zt man aber ein wenig Ammon zu, so entsteht ein gelber Niederschlag n arsenigsaurem Silberoxyd ($2AgO, AsO_3$). Derselbe ent-ht natürlich sogleich, wenn die Lösung eines neutralen arsenigsauren lzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Der Niederschlag st sich leicht in Salpetersäure, wie auch in Ammon, auch in salpeter-ırem Ammon ist er nicht unlöslich; löst man daher eine kleine Menge ederschlag in viel Salpetersäure und stumpft diese alsdann mit Ammon , so erscheint der Niederschlag nicht wieder, weil er in dem entstan-nen salpetersauren Ammon gelöst bleibt.

7) *Schwefelsaures Kupferoxyd* bewirkt unter denselben Umständen e das salpetersaure Silberoxyd einen gelbgrünen Niederschlag von senigsaurem Kupferoxyd ($2CuO, AsO_3$).

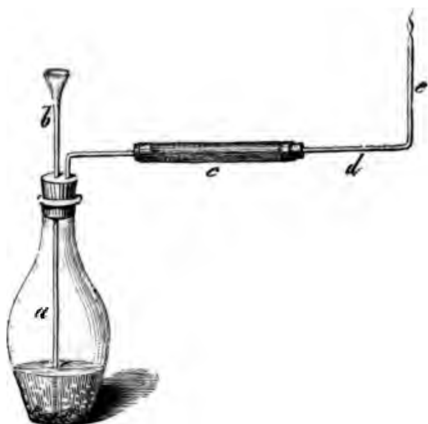
8) Löst man arsenige Säure in überschüssiger kaustischer Kali- oder ıtronlauge, oder versetzt man die Lösung eines arsenigsauren Alkalis t *ätzendem Kali* oder *Natron*, fügt alsdann ein wenig einer verdünnten *ıpfervitriollösung* hinzu, so erhält man eine klare, blaue Lösung; kocht ın, so bekommt man einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul; der Lösung hat man arsensaures Kali. Diese Reaction ist, wenn man cht zu viel Kupferlösung nimmt, in hohem Grade empfindlich. Ist der che Niederschlag des Kupferoxyduls bei durchfallendem Lichte nicht ehr erkennbar, so wird er doch, auch wenn er in geringster Menge gegen ist, noch mit grosser Deutlichkeit wahrgenommen, wenn man n oben in das Proberöhrchen sieht. Dass diese Reaction, so wichtig in einzelnen Fällen zur bestätigenden Prüfung auf arsenige Säure, r Allem aber zur Unterscheidung der arsenigen Säure von der Arsen-ıre ist, nicht als Mittel dienen kann, die Anwesenheit des Arsens ge-lezu zu erforschen, versteht sich von selbst, da ja Traubenzucker und dere organische Substanzen aus Kupfersalzen auf die nämliche Art ıpferoxydul abscheiden.

9) Bringt man eine saure oder neutrale Auflösung der arsenigen ure oder irgend einer Verbindung derselben mit *Zink*, *Wasser* und *hwefelsäure* zusammen, so bildet sich auf dieselbe Weise gasförmiger rsenwasserstoff ($AsH_3$), auf welche sich bei Anwesenheit einer ıtimonverbindung Antimonwasserstoffgas erzeugt. Vergl. §. 124. 8. eses Verhalten des Arsens bietet uns ein zu seiner Ausmittelung äusserst ıpfindliches und zu seiner Abscheidung in hohem Grade wichtiges Mit-. Welchen dieser beiden Zwecke man nun auch erreichen will, man mmt den Versuch in dem beim Antimon pag. 103 angegebenen und er zu besserer Versinnlichung abgebildeten Apparate vor.

*a* ist das Entwicklungsgefäss, in welchem sich Zinkstückchen und

Wasser befinden, *b* eine Trichterröhre, durch welche erst die Schwefelsäure und später die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit in die Flasche gebracht wird, *c* ist eine mit Baumwolle, besser noch mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums, locker angefüllte Glasröhre, in welche die zweischenklige, an ihrem Ende *e* in eine Spitze ausgezogene und vorn abgekneipte, aus schwer schmelzbarem Glase bestehende Röhre *d* mittelst eines durchbohrten Korkes gepasst ist.

Fig. 10.




Wenn die Wasserstoffgasentwicklung eine geraume Zeit im Gange ist, so dass man sicher sein kann, dass aus dem Apparate alle atmosphärische Luft entfernt ist, entzündet man das Gas bei *e*, wobei die Vorsichtsmaassregel, zuvor ein Tuch um die Flasche zu schlagen, wodurch man sich bei etwaigen Explosionen vor Verletzung schützt, keineswegs zu verachten ist. Man muss sich jetzt zuerst mit Sicherheit überzeugen, dass weder das Zink noch die Schwefelsäure Arsen enthält, und dieses geschieht erstens, indem man eine Porzellanschale in der Art in die Flamme hält, dass sich diese auf der Fläche ausbreiten muss, und zweitens, indem man die Röhre *de*, deren in der Figur nach oben gerichteter Schenkel bei diesem Versuche in wagerechte Lage gedreht wird, in der Mitte andauernd zum gelinden Glühen erhitzt. Zeigt sich weder an der Schale noch in der Röhre ein Anflug, so waren die angewandten Reagentien arsenfrei. Man giesst jetzt die zu prüfende Flüssigkeit durch die Trichterröhre in die Entwicklungsflasche. Enthält sie Arsen, so entwickelt sich alsbald gleichzeitig mit dem Wasserstoff Arsenwasserstoff, welcher die Flamme, in Folge des ausgeschiedenen, in der Flamme glühenden Arsens sogleich bläulich erscheinen lässt. Zu gleicher Zeit erhebt sich aus der Flamme ein weisser Rauch von arseniger Säure, welcher sich an kalte Körper anlegt. Hält man jetzt eine Porzellanschale in die Flamme, so setzt sich das ausgeschiedene, noch nicht wieder oxydirte Arsen, gerade so wie das Antimon (vergl. S. 103), in Gestalt schwarzer Flecken ab. Die des Arsens sind jedoch mehr braunschwarz, stark glänzend, die des Antimons, wie angeführt, matt und tief schwarz, auch lassen sich die Arsenflecken von den Antimonflecken unterscheiden, wenn man sie mit einer Auflösung von Chlornatron übergiesst (vergl. §. 124. 8.), welche die Arsenflecken sogleich, die Antimonflecken nicht oder erst nach langer Einwirkung löst.

Erhitzt man die Röhre *d*, oder besser noch eine an ihre Stelle gesetzte zwei bis drei Fuss lange, gerade, vorn ebenfalls zur feinen Spitze ausgezogene Röhre an einer, besser noch an mehreren Stellen mit Lampen zum gelinden Glühen, so setzen sich hinter den erhitzten Stellen schöne und deutliche Metallspiegel an, welche dunkler und weniger silberweiss sind, als die des Antimons, auch an dem eigenthümlichen, knoblauchartigen Geruche erkannt werden können, welcher sich verbreitet, wenn man die Röhre neben dem Anflug abschneidet und denselben sodann durch Erhitzen in die Luft verflüchtigt. — Hat man durch einen an der Porzellanschale entstehenden Metallanflug Grund, auf Arsen zu schliessen, so muss man sich auf jeden Fall noch näher überzeugen, ob der Anflug wirklich Arsen sei, oder solches — etwa neben Antimon — enthalte. Wenn nun auch die so eben angegebenen Mittel genügen, reine Arsenflecken und Spiegel von Antimonanflügen zu unterscheiden, so reichen sie doch nicht hin, Arsen mit Gewissheit zu entdecken, wenn dasselbe zugleich mit Antimon vorhanden ist. Um in solchem Falle Gewissheit zu erlangen, verfährt man am besten folgendermaassen:

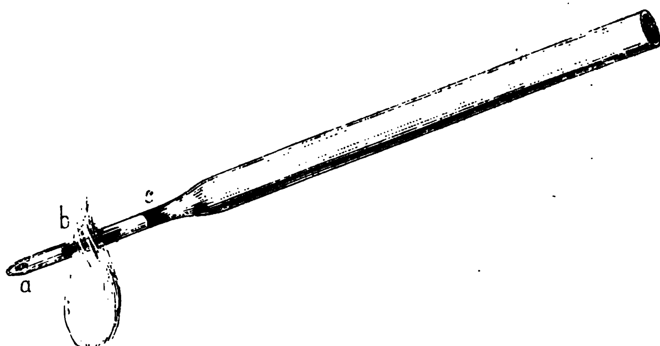
Man erhitzt die lange Röhre, durch welche das Arsenwasserstoff streicht, an mehreren Stellen zum Glühen und verschafft sich auf diese Art möglichst starke Metallspiegel. Man leitet alsdann einen ganz schwachen Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre und erhitzt die Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe von aussen nach innen zu. Man erhält dadurch, im Falle nur Arsen zugegen war, gelbes Schwefelarsen in der Röhre, im Falle nur Antimon anwesend ist, orangerothes oder schwarzes Schwefelantimon, im Falle aber der Metallspiegel aus Arsen und Antimon bestanden hat, beide Schwefelmetalle neben einander in der Art, dass das Schwefelarsen als das flüchtigere sich immer vor dem minder flüchtigen Schwefelantimon befindet. Leitet man jetzt durch die Röhre, welche das Schwefelarsen, Schwefelantimon oder die Mischung beider enthält, trocknes Chlorwasserstoffgas ohne zu erwärmen, so bleibt, wenn nur Schwefelarsen zugegen ist, Alles unverändert, auch wenn das Gas lange Zeit über das Schwefelarsen streicht. War nur Antimon zugegen, so verschwindet, wie schon oben erwähnt, Alles aus der Röhre, war endlich Arsen und Antimon gleichzeitig vorhanden, so verflüchtigt sich das Schwefelantimon alsobald, das gelbe Schwefelarsen bleibt zurück. Zieht man jetzt etwas Salmiakgeist in das Röhrchen hinauf, so wird das Schwefelarsen gelöst und kann so leicht von etwa ausgeschiedenem Schwefel unterschieden werden. — Diese verschiedenen Reactionen in ihrer Vereinigung lassen eigenen Versuchen zufolge über die Anwesenheit des Arsens nie in Zweifel.

Die Methode, das Arsen durch Erzeugung von Arsenwasserstoff zu entdecken, wurde von Marsh zuerst angegeben.

10) Bringt man in die Spitze des ausgezogenen Glasröhrchens (Fig. 11) ein Körnchen arsenige Säure (*a*), schiebt darüber ein durch Zerschlagen einer ganz frisch ausgeglühten Kohle gewonnenes Kohlensplitter-

chen *b* und erhitzt erst dieses, dann die arsenige Säure zum Glühen, so bildet sich, indem die Dämpfe der arsenigen Säure durch die glühende

Fig. 11.




Kohle reducirt werden, bei *c* ein Spiegel von metallischem Arsen, welcher sich, wenn man die Röhre zwischen *b* und *c* abschneidet und die Röhre in geneigter Lage (so dass *c* oben ist) erhitzt, unter Verbreitung des knoblauchartigen Geruches verflüchtigt. Es ist dies wie die einfachste, so die sicherste Methode, die reine arsenige Säure zu erkennen.

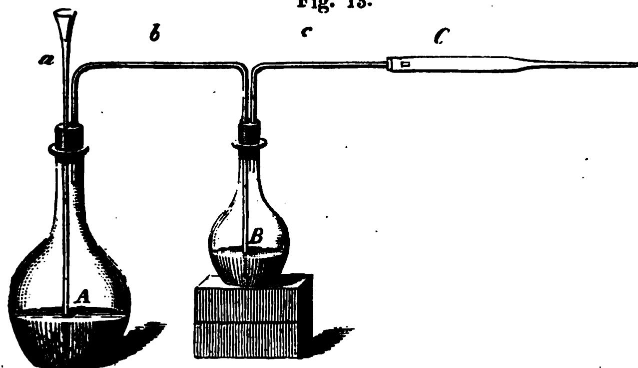
11) Werden arsenigsaure Salze, arsenige Säure oder Schwefelarsen mit einem Gemenge von gleichen Theilen trockner *Soda* und *Cyankalium* zusammengeschmolzen, so wird alles Arsen und je nach der Natur der Base auch diese reducirt, indem der Sauerstoff derselben einen Theil des Cyankaliums in cyansaures Kali verwandelt. Bei der Reduction von Schwefelarsen bildet sich Schwefelcyankalium. — Man bringt die völlig trockne Arsenverbindung in ein am einen Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen (Fig. 12) und überschüttet sie mit der sechsfachen Quantität des ebenfalls völlig trocknen Gemenges. Die Kugel darf dadurch nur etwas mehr als halb angefüllt werden, widrigenfalls das schmelzende Cyankalium sich leicht in die Röhre hinaufzieht. Die Reductionen erfolgen beim Erhitzen mit der Spirituslampe, wobei man nicht zu früh aufhören muss, indem es oft eine kleine Weile dauert, bis sich das Arsen vollständig sublimirt hat. Die Spiegel, welche man bei *b* erhält, sind von ausgezeichneter Reinheit. Man bekommt sie aus allen den arsenigsauren Salzen, deren Basen entweder gar nicht, oder zu solchen Arsenmetallen reducirt werden, die in der Hitze ihr Arsen theilweise oder ganz verlieren. — Diese Methode, Arsenverbindungen mit Cyankalium zu reduciren, verdient wegen ihrer Einfachheit, wegen der *Sicherheit ihres* Resultats auch bei Gegenwart sehr kleiner Mengen

Fig. 12.



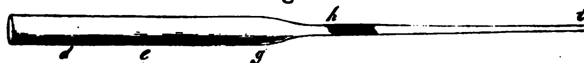
von Arsenik und wegen der Reinlichkeit, mit welcher sie ausgeführt werden kann, ganz besonders hervorgehoben zu werden. — Vorzüglich geeignet ist sie zur directen Darstellung metallischen Arsens aus Schwefelarsen, in welcher Beziehung sie zweifelsohne alle bisher angegebenen Methoden an Einfachheit und Genauigkeit übertrifft. — Die Empfindlichkeit der Reductionsmethode mit Cyankalium lässt sich ausserordentlich steigern, wenn man das Gemenge in einem Strome von trocknem kohlensaurem Gas erhitzt. — Allen und jeden Anforderungen entsprechende Resultate bekommt man nach eigenen, in Gemeinschaft mit Dr. v. Babo angestellten Versuchen auf folgende Weise mit dem in Fig. 13 und 14 abgebildeten Apparat.

Fig. 13.




*A* ist eine geräumige Flasche zur Entwicklung von Kohlensäure. Sie ist zur Hälfte mit Wasser und grösseren Stücken von festem Kalkstein oder Marmor (nicht Kreide, die keinen constanten Strom giebt) angefüllt. Durch die eine Oeffnung des doppelt durchbohrten Korkes geht eine Trichterröhre *a* bis beinahe auf den Boden. Durch die andere leitet eine Röhre *b* das Gas in den kleineren Kolben *B*, in welchem es durch das darin befindliche Schwefelsäurehydrat getrocknet wird. Die Röhre *c* führt die Kohlensäure in die Reductionsröhre *C*, welche in Fig. 14 in $^1/_3$ ihrer Länge abgebildet ist.

Fig. 14.




Wenn der Apparat zugerüstet ist, reibt man in einem etwas erwärmten Reibschälchen das zur Reduction bestimmte völlig trockne Schwefelarsen oder arsenigsaure Salz mit 12 Theilen eines aus 3 Thln. Soda und 1 Thl. Cyankalium bestehenden, wohlgetrockneten Gemenges zusammen, bringt das Pulver auf ein schmales, rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapier, schiebt dieses in die Reductionsröhre bis *e* ein und dreht alsdann die Röhre halb um ihre Axe. Das Gemenge kommt auf diese Weise an die Stelle *d e* der Reductionsröhre zu liegen, ohne dass sie

sonst an irgend einem andern Theile beschmutzt wird. Die so gefüllte Röhre steckt man nunmehr an den Gasentbindungsapparat, entwickelt alsdann durch Eingiessen von Salzsäure einen mässigen Strom von Kohlensäure und trocknet das Gemenge auf's Sorgfältigste aus, indem man die Röhre ihrer ganzen Länge nach mit einer Spirituslampe sehr gelinde erwärmt. Ist jeder Beschlag von Wasser aus der Röhre verschwunden, und hat sich der Gasstrom so verlangsamt, dass die einzelnen Blasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwefelsäure gehen, so erhitzt man den Theil *g* durch eine Spirituslampe zum Glühen. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man mit einer zweiten grösseren Weingeistlampe das Gemenge von *d* nach *e* fortschreitend, bis alles Arsen ausgetrieben ist. — Das reducirte Arsen schlägt sich bei *h* nieder, während ein kleiner Theil bei *i* entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Man rückt zuletzt mit der zweiten Lampe bis gegen *g* langsam vor und treibt auf diese Weise alles Arsen, was sich etwa in dem weiten Theile der Röhre angelegt hat, nach *h*. Ist dieses geschehen, so schmilzt man die Röhre an der Spitze zu und treibt den Spiegel durch Erhitzen von *i* nach *h* hin zusammen, wodurch er ein ganz besonders schönes und rein metallisches Ansehen bekommt. Man kann auf diesem Wege aus $^1/_{300}$ Gran Schwefelarsen noch vollkommen deutliche Metallspiegel darstellen. — Schwefelantimon oder andere Antimonverbindungen, auf gleiche Art behandelt, liefern keine Metallspiegel.

12) Setzt man zu arseniger Säure in fester Form oder in Lösung etwas *Essigsäure* und dann *Kali* im geringen Ueberschuss, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einem Röhrchen zum Glühen, oder bringt man in ein enges Proberöhrchen eine Spur arseniger Säure und darüber eine etwas grössere Menge von essigsaurem Natron und erhitzt, so wird ein Theil der arsenigen Säure reducirt, gleichzeitig aber bildet sich Alkarsin (Kakodyloxyd, $C_4H_6As + O$), das sich durch seinen eben so charakteristischen als furchtbaren, einigermaassen an den scharfen Zwiebeln erinnernden Geruch sogleich zu erkennen giebt. Derselbe ändert sich alsbald in den nicht minder charakteristischen des Chlorkakodyls um, wenn man den geglühten Inhalt des Röhrchens mit einigen Tropfen Zinnchlorür erwärmt (Bunsen).

13) Wird arsenige Säure oder eine ihrer Verbindungen auf *Kohle* der innern *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so verbreitet sich, besonders wenn der Probe noch etwas Soda zugesetzt wird, der mehrmals erwähnte charakteristische, an den des Knoblauchs erinnernde Geruch, welcher in der Reduction und Wiederoxydation des Arsens seinen Grund hat und selbst sehr kleine Spuren desselben erkennen lässt. Diese Reaction kann nichtsdestoweniger, wie alle, welche sich auf Gerüche gründen, zu Irrungen führen.

## §. 128.

### e. Arsensäure ($AsO_5$).

1) Die Arsensäure stellt eine wasserhelle oder weisse, an der Luft allmälig zerfliessende, in Wasser langsam lösliche Masse dar. Bei gelinder Glühhitze schmilzt sie ohne Zersetzung, bei höherer Temperatur zerfällt sie in Sauerstoff und arsenige Säure, welche sich verflüchtigt. Sie wirkt sehr giftig.

2) Die arsensauren Salze sind meist in Wasser unlöslich. Löslich sind von den sogenannten neutralen Salzen nur die mit alkalischer Basis. Die meisten neutralen und basischen arsensauren Salze ertragen starke Glühhitze ohne zerlegt zu werden. Die sauren Salze verlieren ihren Säureüberschuss, indem er in arsenige Säure und Sauerstoff zerfällt.

3) *Schwefelwasserstoff* fällt alkalische und neutrale Lösungen nicht, in angesäuerten aber bringt er einen gelben Niederschlag von Arsensulfid ($AsS_5$) hervor. Derselbe entsteht nie sogleich, in verdünnten Lösungen oft erst nach sehr langem Stehen, z. B. nach 24 Stunden. Seine Abscheidung wird durch Erwärmen begünstigt. Das Arsensulfid verhält sich zu den beim arsenigen Sulfid angegebenen Lösungs- und Zersetzungs-Mitteln wie dieses. Fügt man zur Auflösung der freien oder gebundenen Arsensäure schweflige Säure oder schwefligsaures Natron und etwas Salzsäure, so setzt sich die schweflige Säure (am schnellsten beim Erwärmen) mit der Arsensäure um, es entsteht arsenige Säure und Schwefelsäure. Fügt man jetzt Schwefelwasserstoff zu, so wird alles Arsen als arseniges Sulfid gefällt.

4) *Schwefelammonium* verwandelt in neutralen und alkalischen Lösungen die Arsensäure in Arsensulfid, welches als Arsensulfid-Schwefelammonium in Lösung bleibt. Durch Zusatz von Säure wird diese Verbindung zersetzt, das Arseniksulfid scheidet sich ab. Die Abscheidung geht schneller vor sich, als aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff. Durch Erwärmen wird sie begünstigt.

5) *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt unter den bei der arsenigen Säure angegebenen Umständen einen sehr charakteristischen, rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd ($3AgO, AsO_5$), welcher in verdünnter Salpetersäure und in Ammon leicht löslich ist und auch von salpetersaurem Ammon etwas gelöst wird. Löst man daher ein wenig des Niederschlags in sehr viel Salpetersäure, so entsteht oft beim Neutralisiren mit Ammon der Niederschlag nicht wieder.

6) *Schwefelsaures Kupferoxyd* bewirkt unter den bei der arsenigen Säure angeführten Umständen einen blaugrünlichen Niederschlag von arsensaurem Kupferoxyd ($AsO_5, 2CuO, HO$).

7) Zu *Wasserstoff*, zu *Cyankalium* und vor dem *Löthrohr* verhalten sich die arseniksauren Verbindungen wie die der arsenigen Säure.

---

## §. 129.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Die Trennung und sichere Erkennung der in die zweite Abtheilung der sechsten Gruppe gehörenden Oxyde war früher — namentlich in Hinsicht auf die sichere Ermittlung des Zinns — ein nur unvollkommen gelöstes Problem; die neueren Forschungen von H. Rose haben uns hierin wieder ein gutes Stück weiter gebracht. Ist das Zinn als Oxydul vorhanden, so ist seine Erkennung leicht, die Reactionen mit Goldchlorid oder mit Quecksilberchlorid lassen es auch bei Gegenwart anderer Oxyde mit Sicherheit erkennen. Eine Trennung des Zinnoxyds vom Antimonoxyd gelingt auf nassem Wege ziemlich vollständig durch heisse Weinsteinlösung, oder auch durch eine Lösung von freier Weinsäure; sie gelingt aber nur dann, wenn sich das Zinnoxyd in dem Hydratzustande befindet, in welchem es durch Einwirkung von Salpetersäure auf Metall erhalten wird. Um es in denselben zu bringen, ist also, im Falle man keine Legirung hat, eine Reduction auf nassem Wege mit Zink (wobei die Gegenwart von Salpetersäure sorgfältig zu vermeiden ist), oder auf trocknem Wege mit Cyankalium nöthig. — Am besten gelingt eine vollständige Trennung beider Metalle, wenn man sie mit Salpetersäure oxydirt, die erhaltenen Oxyde im Silbertiegel mit überschüssigem Natronhydrat schmilzt, die Masse mit Wasser aufweicht und (dem Volum nach) $^1/_3$ Weingeist zusetzt. In dem verdünnten Weingeist hat man alsdann das Zinnoxydnatron in Lösung, während das antimonsaure Natron ungelöst bleibt (H. Rose). — Wie dieses Verfahren umzugestalten ist, wenn man mit den Schwefelmetallen zu thun hat, soll unten gezeigt werden. — Die Gegenwart des Zinnoxyds darf nur dann als gewiss angenommen werden, wenn man in der Reductionsflamme ein durch seine Fähigkeit, sich ausplatten zu lassen, vom Antimon zu unterscheidendes Zinnkorn erhalten hat. Diese Reduction gelingt mit Hülfe einer Mischung von gleichen Theilen Cyankalium und Soda überaus leicht; man hat jedoch dabei Sorge zu tragen, dass das Zinnoxyd nicht etwa mit Salpeter, wodurch eine Verpuffung entsteht, u. d. m. gemengt ist. Will man sich durch einen directen Versuch überzeugen, dass ein erhaltenes, dehnbares Metallkorn Zinn sei, so kocht man dasselbe, nach dünnem Ausplatten, mit etwas concentrirter Salzsäure und prüft die erhaltene Lösung, nach vorherigem Zusatz von Wasser, mit Quecksilberchlorid, siehe §. 125. 8. — Vor dem Löthrohre lassen sich Zinnoxyd und Antimonoxyd auch neben einander erkennen, indem das Antimon durch seinen charakteristischen Oxydbeschlag, das Zinnoxyd aber, nach der Verflüchtigung des Antimons, wie erwähnt, durch seine Dehnbarkeit ausgezeichnet ist. Anfängern misslingt jedoch, wie mich die Erfahrung gelehrt hat, dieses Nebeneinandererkennen oft. — Das Antimon ist ausserdem an der Zersetzung des Chlorantimons durch Wasser und an der Farbe seiner Schwefelverbinduug zu erkennen. Ist dem Schwefelantimon sehr viel Schwefelarsen beigemengt, so wird das

tztere Kennzeichen unsicher. In solchem Falle kann man die gemeng-n Schwefelmetalle glühen, wobei das Schwefelarsen verflüchtigt wird, ›n Rückstand in Salzsäure lösen und diese Lösung neuerdings mit ›hwefelwasserstoff prüfen. —

Die Auffindung des Arsens ist gewiss im Ganzen keineswegs schwie-g zu nennen, nichtsdestoweniger kann man dabei häufige Täuschungen ›obachten, besonders wenn bloss aus einzelnen Reactionen, z. B. dem eruch beim Erhitzen auf Kohle, ohne Weiteres sichere Schlüsse gezo-›n werden. Beim Arsen muss daher als Regel aufgestellt werden, dass ine Gegenwart nur durch das Zusammentreffen der verschiedenen eactionen, besonders aber durch seine Darstellung in metallischer Form ›wiesen wird. — Von Zinn und Antimon trennt man das Arsen am ›sten, indem man die Schwefelverbindungen mit 1 Thl. Soda und 3 Thln. ›lpetersaurem Natron schmilzt, die Masse mit kaltem Wasser behandelt, ›filtrirt und den Rückstand mit weingeisthaltigem Wasser (1 Vol. Al-›hol auf 1 Vol. Wasser) auswäscht. Man erhält dadurch das Arsen als ›sensaures Alkali in Lösung, während Zinnoxyd und antimonsaures Na-on ungelöst bleiben. — Letztere lassen sich alsdann durch Kochen it concentrirter Natronlauge trennen, welche das Zinnoxyd löst, das ›timonsaure Natron aber zurücklässt. Zusatz von etwas Weingeist ›ch dem Kochen, so dass er dem Volumen nach etwa $^1/_4$ der ganzen lüssigkeit beträgt, ist auch hierbei nöthig, um der Lösung des anti-onsauren Natrons vorzubeugen. Das Auswaschen des Niederschlags ›schieht mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen Wasser und Al-›hol.

Wie sehr man sich bei Anwendung der Marsh'schen Methode der rsennachweisung zu hüten hat, dass man nicht Antimon und Arsen ver-›chsle, ist aus dem Früheren leicht zu ersehen.

Eine einigermaassen vollständige Trennung, also auch eine Unter-heidung des Arsens und Antimons, lässt sich ferner durch doppelt koh-›nsaures Ammon bewerkstelligen. Einfach Schwefelantimon ist nämlich ›rin fast ganz unlöslich, Schwefelarsen wird davon mit Leichtigkeit auf-›nommen. Diese Methode der Unterscheidung giebt aber nur in weni-›n Fällen Gewissheit, nämlich nur in denen, in welchen man bestimmt ›iss, dass dem einfach Schwefelantimon weder eine höhere Schwefe-›ngsstufe des Antimons, noch auch freier Schwefel beigemengt sein kann, ›d wenn die Quantität des vorhandenen Arsens nicht zu gering ist; in ›en anderen Fällen giebt sie sehr leicht zu Irrungen Veranlassung.

Bei den Reductionen arsenig- oder arsensaurer Salze mit Cyanka-›m und Soda kann die Anwesenheit des Antimons keinen Irrthum ver-›lassen. —

Die Unterscheidung der arsenigen Säure und der Arsensäure ge-›gt in wässrigen Lösungen am besten durch salpetersaures Silberoxyd. ›ssen zugleich in der Lösung befindliche Substanzen die directe Prü-›ng nicht zu, so fällt man mit Schwefelwasserstoff vollständig, löst die

Schwefelmetalle in Kalilauge, kocht die Lösung mit hydratischem, kohlensaurem, oder basisch salpetersaurem Wismuthoxyd, filtrirt von dem gebildeten Schwefelwismuth ab und prüft einen Theil des Filtrats nach der §. 127. 8. angegebenen Methode mittelst Kupfervitriols auf arsenige Säure, einen andern neutralisirt man mit Salpetersäure und prüft mit salpetersaurem Silberoxyd auf Arsensäure.

## B. Verhalten der Säuren und ihrer Radicale *).

### §. 130.

Die Reagentien, welche zur Ausmittelung der Säuren dienen, zerfallen wie die, welche wir zur Auffindung der Basen benutzen, in allgemeine oder auf die Gruppe hindeutende und in specielle, das heisst solche, welche die einzelnen Säuren erkennen lassen. Die Bestimmung und Abgrenzung der Gruppen lässt sich bei den Säuren kaum mit der Schärfe vornehmen, mit welcher dies bei den Basen möglich war.

Die zwei Hauptabtheilungen, in welche die Säuren zerfallen, sind die der unorganischen und die der organischen Säuren. Die Charakterisirung dieser Abtheilungen nehmen wir in der Art vor, welche für analytische Zwecke die geeignetste ist, und ohne Rücksichtnahme auf theoretische Betrachtungsweisen. Wir gründen nämlich die Unterscheidung auf das Verhalten in höherer Temperatur und rechnen alle diejenigen Säuren zu den organischen, deren Salze (insbesondere die mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis) beim Glühen unter Kohleabscheidung zersetzt werden. Es hat dieses Merkmal den Vorzug, dass es leicht in die Augen fällt und durch einen höchst einfachen vorläufigen Versuch sogleich über die Hauptabtheilung, in welche die Säure zu rechnen ist, Gewissheit giebt. — Die Salze der organischen Säuren mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis gehen beim Glühen in kohlensaure Verbindungen über.

## I. Unorganische Säuren.

### §. 131.

Erste Gruppe.

Säuren, welche durch Chlorbaryum aus neutralen Lösungen gefällt werden: Arsenige Säure, Arseniksäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kohlensäure, Kieselsäure.

Wir bringen diese Gruppe der Uebersichtlichkeit wegen in vier Abtheilungen und unterscheiden:

*) Diejenigen Radicale, welche mit Sauerstoff und mit Wasserstoff Säuren bilden, finden sich bei den Wasserstoffsäuren aufgeführt.

1) Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Auflösung zerlegt werden, auf die man deswegen schon bei der Prüfung auf Basen hingewiesen wird, nämlich arsenige Säure, Arseniksäure, und Chromsäure (anhangsweise werden aufgeführt: schweflige und unterschweflige Säure, letztere, weil sie schon bei Zusatz von Salzsäure zur Lösung eines ihrer Salze zersetzt und erkannt wird);
2) Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Auflösung nicht zersetzt werden und deren Barytverbindungen in Salzsäure unlöslich sind. Von den hier in Betracht kommenden Säuren gehört in diese Abtheilung nur die Schwefelsäure;
3) Säuren, welche von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht zerlegt werden und deren Barytverbindungen in Salzsäure, scheinbar ohne Zersetzung, löslich sind, insofern die Säuren aus der salzsauren Lösung durch Erhitzen oder Eindampfen nicht vollständig abgeschieden werden können. Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure und Fluorwasserstoffäure. (Die Oxalsäure wird, wenn gleich sie auch bei den organischen Säuren betrachtet werden soll, hier angeführt, weil das Verhalten ihrer Salze, beim Glühen ohne eigentliche Verkohlung zerlegt zu werden, sie leicht als organische Säure übersehen lässt.)
4) Säuren, welche von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht zerlegt werden und deren Barytsalze in Chlorwasserstoffsäure unter Zersetzung (unter Abscheidung der Säure) löslich sind: Kohlensäure, Kieselsäure.

## Erste Abtheilung

## der ersten Gruppe der unorganischen Säuren.

### §. 132.

a. Die arsenige Säure und die Arseniksäure werden, wie wir oben gesehen haben, durch Schwefelwasserstoff in der Art zersetzt, dass die denselben entsprechenden Schwefelungsstufen abgeschieden werden. Sie sind dieses Verhaltens wegen, welches eher eine Verwechselung derselben mit Metalloxyden als mit anderen Säuren veranlasst, bei den Basen aufgeführt worden, siehe §. 127. u. §. 128.

b. Chromsäure ($CrO_3$).

1) Die Chromsäure stellt eine scharlachrothe, krystallinische Masse, oder deutliche, nadelförmige Krystalle dar. Beim Glühen zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff. An der Luft zerfliesst sie schnell, in Wasser löst sie sich mit dunkelrothbrauner, selbst bei sehr bedeutender Verdünnung sichtbarer Farbe.

2) Die chromsauren Salze sind alle roth oder gelb, grösstentheils in Wasser unlöslich. Sie werden zum Theil beim Glühen zersetzt. Die

mit alkalischen Basen sind feuerbeständig, in Wasser löslich; die Lösungen der neutralen chromsauren Alkalien sind gelb, die der sauren roth. Die Färbungen sind bis zu grosser Verdünnung sichtbar. Die gelbe Farbe der Lösung eines neutralen Salzes geht bei Zusatz einer Mineralsäure in Folge der Bildung sauren Salzes in eine rothe über.

3) *Schwefelwasserstoff* reducirt die Chromsäure, sowohl wenn sie frei, als auch wenn sie gebunden in Lösung ist, in der Art, dass Chromoxyd, Wasser und Schwefelsäure gebildet werden und Schwefel sich abscheidet. Durch Erwärmen wird die Zersetzung begünstigt. Ist keine freie Säure vorhanden, so erhält man einen grünlichgrauen Niederschlag, ein Gemenge von Chromoxydhydrat und Schwefel. Bei Anwesenheit von freier Säure aber erhält man einen weit geringeren Niederschlag von reinem Schwefel. In letzterem Falle färbt sich die Flüssigkeit durch das entstandene Chromoxydsalz grün, weshalb man leicht zu der Meinung kommt, der Niederschlag selbst sei grün.

4) Die Chromsäure kann auch durch Anwendung vieler anderer Mittel zu Oxyd reducirt werden, namentlich durch *schweflige Säure*, durch Erhitzen mit *Chlorwasserstoffsäure*, besonders bei Zusatz von Alkohol (wobei Chloräthyl und Aldehyd entweichen), durch metallisches *Zink*, durch Erhitzen mit *Weinsteinsäure*, *Kleesäure* u. s. w. Alle diese Reactionen sind durch den Uebergang der rothen oder gelben Farbe der Lösung in die grüne des Oxydsalzes sehr deutlich charakterisirt.

5) *Chlorbaryum* erzeugt einen gelblichweissen, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure löslichen Niederschlag von chromsaurem Baryt ($BaO, CrO_3$).

6) *Salpetersaures Silberoxyd* bringt einen dunkelpurpurrothen, in Salpetersäure und in Ammon löslichen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd ($AgO, CrO_3$) hervor.

7) *Essigsaures Bleioxyd* fällt chromsaures Bleioxyd ($PbO, CrO_3$) als gelben, in Kali löslichen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag, dessen gelbe Farbe durch Erwärmen mit Ammon in eine rothe verwandelt wird.

8) Werden unlösliche chromsaure Salze mit *kohlensaurem* und *salpetersaurem Natron* geschmolzen, und die Masse mit Wasser behandelt, so erhält man eine von dem darin gelösten chromsauren Alkali gelb gefärbte Lösung, welche bei Zusatz einer Säure mehr roth wird. Die Oxyde bleiben rein oder als kohlensaure Salze zurück, sofern sie nicht in dem aus dem salpetersauren Natron entstehenden Aetznatron löslich sind.

---

*Bemerkungen.* Die Chromsäure wird stets bei der Prüfung auf Basen als Chromoxyd gefunden, da sie ja durch Schwefelwasserstoff in dasselbe verwandelt wird. Eine weitere Untersuchung darauf ist häufig der charakteristischen Farbe der Lösung wegen kaum mehr nöthig. Hat man Grund, auf Chromsäure zu schliessen, und sind gleichzeitig Metalloxyde

in Lösung, so zieht man die Reduction der Chromsäure mit Salzsäure und Alkohol, oder mit schwefliger Säure der mit Schwefelwasserstoff vor. Die Reactionen mit Silber- und Bleisalzen geben in wässrigen Lösungen sichere Bestätigung.

## §. 133.

### *Anhang zur ersten Abtheilung.*

a. Schweflige Säure ($SO_2$). Die schweflige Säure ist ein farbloses, erstickend (nach brennendem Schwefel) riechendes, nicht brennbares Gas. Es löst sich in Wasser in reichlicher Menge. Die Lösung hat den Geruch des Gases, röthet Lackmus, bleicht Fernambukpapier. An der Luft nimmt sie Sauerstoff auf und geht in Schwefelsäure über. Die Salze sind farblos. Von den neutralen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich, von den schwer- oder unlöslichen lösen sich manche in schwefligsaurem Wasser, daraus beim Kochen niederfallend. — Alle Salze entwickeln, mit *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* übergossen, schweflige Säure, *Chlorwasser* löst die meisten zu schwefelsauren Salzen. *Chlorbaryum* fällt die neutralen Salze, nicht die freie Säure. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure. *Schwefelwasserstoff* zersetzt die freie Säure, es bildet sich Wasser und freier Schwefel, welcher sich ausscheidet. — Entwickelt man Wasserstoffgas aus *Zink* und *Salzsäure* und bringt eine Spur schweflige Säure oder schwefligsaures Salz in die Entbindungsflasche, so entwickelt sich sofort mit dem Wasserstoffgas Schwefelwasserstoff, daher färbt und fällt das Gas eine, mit Natronlauge bis zur Wiederlösung des Niederschlags versetzte, Bleizuckerlösung schwarz.

b. Unterschweflige Säure ($S_2O_2$). Dieselbe existirt im freien Zustande nicht. Die Salze sind grösstentheils in Wasser löslich. Die Lösungen der meisten lassen sich ohne Zerlegung kochen, unterschwefligsaurer Kalk zerfällt dabei in schwefligsauren und Schwefel. — Setzt man *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* zur Lösung eines unterschwefligsauren Salzes, so bleibt anfangs die Flüssigkeit klar und geruchlos, bald aber — um so schneller, je concentrirter — wird sie durch sich ausscheidenden Schwefel mehr und mehr trüb, während gleichzeitig der Geruch der schwefligen Säure hervortritt. Erwärmen begünstigt diese Zersetzung. — *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt einen weissen, im Ueberschuss des unterschwefligsauren Salzes löslichen Niederschlag von unterschwefligsaurem Silberoxyd, nach kurzer Zeit aber — fast sogleich beim Erhitzen — wird derselbe schwarz, indem der Niederschlag in Schwefelsilber und Schwefelsäure zerfällt. — Unterschwefligsaures Natron löst Chlorsilber. Die Lösung bleibt beim Zusatz einer Säure anfangs klar, später — sogleich beim Kochen — scheidet sich Schwefelsilber aus. — *Chlorbaryum* erzeugt einen weissen, in viel Wasser, namentlich heissem, löslichen, durch Salzsäure zersetzbaren Niederschlag.

## Zweite Abtheilung der ersten Gruppe der unorganischen Säuren.

### §. 134.

Schwefelsäure ($SO_3$).

1) Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine weisse, federartig krystallinische, an der Luft stark rauchende Masse; das Schwefelsäurehydrat eine wasserhelle, ölartige Flüssigkeit. Beide verkohlen organische Substanzen. Mit Wasser vereinigen sie sich unter bedeutender Temperaturerhöhung — die wasserfreie Säure mit Zischen — in allen Verhältnissen.

2) Die schwefelsauren Salze sind grösstentheils in Wasser löslich, die unlöslichen sind meistens weiss, die löslichen im krystallisirten Zustande meist farblos. Die schwefelsauren Alkalien und alkalischen Erden werden beim Glühen nicht zersetzt.

3) *Chlorbaryum* erzeugt in den Lösungen der Schwefelsäure und der schwefelsauren Salze bis zu ausserordentlicher Verdünnung einen feinpulverigen, schweren, weissen, in Salzsäure und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ($BaO, SO_3$).

4) *Essigsaures Bleioxyd* fällt schwefelsaures Bleioxyd ($PbO, SO_3$) als schweren, weissen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen, in heisser concentrirter Salzsäure vollständig löslichen Niederschlag.

5) Die in Wasser und Säuren unlöslichen Verbindungen der Schwefelsäure mit alkalischen Erden werden beim Schmelzen mit *kohlensauren Alkalien* in kohlensaure Salze, schwefelsaures Bleioxyd hingegen wird in reines Oxyd verwandelt, während gleichzeitig schwefelsaures Alkali entsteht.

6) Schmilzt man schwefelsaure Salze mit *Soda* auf Kohle in der innern Löthrohrflamme, so wird die Schwefelsäure reducirt und Schwefelnatrium gebildet, welches an dem Geruche nach Schwefelwasserstoff erkannt werden kann, wenn man die Probe sammt dem Theil der Kohle, in welchen die geschmolzene Masse eingedrungen ist, befeuchtet und etwas Säure zusetzt. Nimmt man dieses Befeuchten auf einem blanken Silberbleche (einer gescheuerten Münze) vor, so entsteht alsobald ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber.

---

*Bemerkungen.* Die Schwefelsäure ist durch die charakteristische und äusserst empfindliche Reaction mit Barytsalzen fast von allen Säuren am leichtesten zu erkennen. Man hat sich nur zu hüten, dass man nicht Niederschläge von Chlorbaryum, besonders aber von salpetersaurem Baryt, welche entstehen, wenn wässerige Lösungen dieser Salze mit Flüssigkeiten, die viel freie Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, vermischt werden, für schwefelsauren Baryt hält. Diese Niederschläge verschwinden sogleich beim Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit Wasser und sind

daher vom schwefelsauren Baryt überaus leicht zu unterscheiden. — Durch ihr Verhalten zu Baryt könnte die Schwefelsäure möglicher Weise mit Kieselfluorwasserstoffsäure verwechselt werden, da der krystallinische Niederschlag von Kieselfluorbaryum in Salzsäure nur wenig löslich ist. — Obgleich wir nun die Kieselfluorwasserstoffsäure nicht in den Kreis unserer Betrachtung aufgenommen haben, machen wir doch darauf aufmerksam, dass bei etwa entstehendem Zweifel über die Natur des Barytniederschlages das Behandeln desselben vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle (vergleiche §. 134. 6.) sogleich zur Gewissheit führt.

## Dritte Abtheilung
## der ersten Gruppe der unorganischen Säuren.

### §. 135.

### a. Phosphorsäure ($PO_5$).

1) Der Phosphor ist ein farbloser, fettglänzender, durchscheinender, fester Körper, von 2,089 specif. Gewicht. Er wirkt innerlich genommen sehr giftig, schmilzt bei 45° C. und siedet bei 290°. Durch Einwirkung des Lichtes wird der unter Wasser aufbewahrte Phosphor erst gelb, dann roth, endlich überzieht er sich mit einer weissen Rinde. — Kommt Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur mit der Luft in Berührung, so riecht er knoblauchartig, leuchtet im Dunkeln und stösst Dämpfe von phosphoriger Säure aus, in welche er allmälig gänzlich übergeht. — Der Phosphor entzündet sich sehr leicht und verbrennt mit leuchtender Flamme zu Phosphorsäure, welche sich grösstentheils als weisser Rauch in die Luft verbreitet. — Salpetersäure und Königswasser lösen den Phosphor beim Erwärmen ziemlich leicht auf. Die Lösungen enthalten anfangs neben Phosphorsäure auch phosphorige Säure. Salzsäure löst den Phosphor nicht. Kocht man ihn mit Kali- oder Natronlauge oder mit Kalkmilch, so entstehen unterphosphorigsaure und phosphorsaure Salze, während selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entweicht.

2) Die Phosphorsäure stellt im wasserfreien Zustande eine weisse, dem Schnee ähnliche, an der Luft rasch zerfliessende, mit Wasser zischende und sich darin lösende Masse dar. Sie bildet mit Wasser und Basen drei Reihen von Verbindungen und zwar folgende: Mit drei Aequivalenten Wasser oder Basis gewöhnliches Phosphorsäurehydrat oder gewöhnliche phosphorsaure Salze, mit 2 Aeq. Wasser oder Basis Pyrophosphorsäurehydrat oder pyrophosphorsaure Salze, mit 1 Aeq. Wasser oder Basis Metaphosphorsäurehydrat oder metaphosphorsaure Salze. Wir besprechen hier nur die dreibasischen Verbindungen, weil sie allein in der Natur, in der Pharmacie, in Gewerben etc. häufiger vorkommen.

3) Das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure ($PO_5, 3\,HO$) stellt wasserhelle, an der Luft rasch zu einer syrupdicken, nicht ätzenden Lösung zerfliessende Krystalle dar. Beim Erhitzen geht es, je nachdem

1 oder 2 Aeq. Wasser ausgetrieben werden, in Pyro- [illegible] phorsäurehydrat über. Beim Erhitzen in einer offenen [illegible] flüchtigt sich das gewöhnliche Phosphorsäurehydrat, wenn zwar schwierig, aber vollständig in weissen Dämpfen.

4) Die phosphorsauren Salze mit fixer Basis werden bei [illegible] nicht zersetzt, sie werden aber, im Falle sie 1 Aeq. basisches [illegible] oder Ammon enthalten, in pyro-, im Falle sie 2 Aeq. enthalten [illegible] phosphorsaure Salze verwandelt. — Von den phosphorsauren [illegible] nur die mit alkalischer Basis im neutralen Zustande in Wasser [illegible] Die Lösungen reagiren alkalisch. Schmilzt man pyro- [illegible] phorsaure Salze mit kohlensaurem Natron, so enthält die Masse [illegible] phorsäure stets im dreibasischen Zustande.

5) *Chlorbaryum* bewirkt in den wässerigen Lösungen der [illegible] oder basischen phosphorsauren Salze einen weissen, in [illegible] petersäure löslichen, in Chlorammonium schwer [illegible] von phosphorsaurem Baryt [illegible] 2 BaO, HO [illegible]

6) *Gypssolution* bringt in neutralen oder alkalischen Lösungen [illegible] weissen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk [illegible] oder $PO_5$, 3 CaO [illegible] hervor, der von Säuren, selbst von Lösungen von Salmiak schwierig gelöst wird.

7) *Schwefelsaure Magnesia* bewirkt in neutralen Lösungen [illegible] sen Niederschlag von phosphorsaurer Magnesia [illegible] doch nur bei grösserer Concentration, besonders nach dem [illegible] bar wird. Setzt man aber zu der Lösung der [illegible] gebundenen Phosphorsäure schwefelsaure Magnesia, welcher [illegible] Salmiak zugesetzt hat, dass die Lösung durch Ammon [illegible] Ammon im Ueberschusse, so bildet sich auch bei sehr [illegible] dünnung ein weisser, krystallinischer [illegible] schlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Magnesia [illegible] $NH_4O$), der weder in Ammon noch in [illegible] ist, von Säuren aber, selbst von Essigsäure, leicht [illegible] Der Niederschlag wird [illegible] nach einiger Zeit [illegible] beförderter [illegible] Abscheidung [illegible] — In [illegible] sungen von phosphorsauren Salzen mit [illegible] Magnesiasalze auch wenn [illegible] von basisch phosphorsaurer Magnesia [illegible]

8) *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen der [illegible] basischen phosphorsauren Alkalien [illegible] als hellgelben [illegible] in Salpetersäure und in Ammon [illegible] lichen Niederschlag. Wenn die Lösung ein basisches [illegible] enthalten, so [illegible] Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag [illegible]

[illegible]

Eisenoxyd ...
... mit schwefligsaurem Natron ...
... zu Chlorür), setzt dann ...
... ist, sodann ...
Der Grund dieses Verfahrens ...
das phosphorsaure Eisenoxyd nicht ...
... bringt man in ein Proberöhrchen etwas ...
Salzsäure oder Salpetersäure, ...
... wieder verschwindet, fügt alsdann ...
... phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit ...
... keit intensiv gelb, und nach einiger ...
... in Salzsäure unlöslicher Niederschlag ...
Ammon und ein wenig Phosphorsäure ...
... noch näher zu erforschen ist ...
... mit Hülfe derselben fast ...
... phorsäure entdecken kann. ...
... zersetzt wird, muss ...
... flüssigkeit sorgfältig vermieden ...

1 oder 2 Aeq. Wasser ausgetrieben werden, in Pyro- oder Me phorsäurehydrat über. Beim Erhitzen in einer offenen Platin flüchtigt sich das gewöhnliche Phosphorsäurehydrat, wenn es zwar schwierig, aber vollständig in weissen Dämpfen.

4) Die phosphorsauren Salze mit fixer Basis werden beim nicht zersetzt, sie werden aber, im Falle sie 1 Aeq. basisch oder Ammon enthalten, in pyro-, im Falle sie 2 Aeq. enthalten, phosphorsaure Salze verwandelt. — Von den phosphorsauren Sa nur die mit alkalischer Base im neutralen Zustande in Wasser Die Lösungen reagiren alkalisch. Schmilzt man pyro- oder m phorsaure Salze mit kohlensaurem Natron, so enthält die Masse d phorsäure stets im dreibasischen Zustande.

5) *Chlorbaryum* bewirkt in den wässerigen Lösungen der n oder basischen phosphorsauren Salze einen weissen, in Salzsäure petersäure löslichen, in Chlorammonium schwer löslichen Nie von phosphorsaurem Baryt [$PO_5$ 2BaO,HO oder $PO_5$, 3BaO

6) *Gypssolution* bringt in neutralen oder alkalischen Lösungen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk ($PO_5$, 2Ca oder $PO_5$, 3CaO) hervor, der von Säuren, selbst von Essigsäure, von Salmiak schwierig gelöst wird.

7) *Schwefelsaure Magnesia* bewirkt in neutralen Lösungen einen sen Niederschlag von *phosphorsaurer Magnesia* ($PO_5$, 2MgO, HO), doch nur bei grösserer Concentration, besonders nach dem Erhitzen bar wird. Setzt man aber zu der Lösung der freien oder an ein gebundenen Phosphorsäure *schwefelsaure Magnesia*, welcher man Salmiak zugesetzt hat, dass die Lösung durch Ammon klar bleibt Ammon im Ueberschuss, so bildet sich auch bei sehr bedeutende dünnung ein weisser, krystallinischer, leicht zu Boden sinkender N schlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Talkerde 2MgO, $NH_4O$), der weder in Ammon noch in Chlorammonium ist, von Säuren aber, selbst von Essigsäure, leicht aufgenommen Der Niederschlag wird öfters erst nach einiger Zeit sichtbar, Um begünstigt seine Abscheidung, siehe oben §. 95. 7. — In wässrig sungen von phosphorsauren Salzen mit 3 Aeq. fixer Basis wird Magnesiasalze, auch wenn jene verdünnt sind, alsobald ein Niede von basisch phosphorsaurer Magnesia ($PO_5$, 3MgO) hervorgebracht

8) *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen der neutral basischen phosphorsauren Alkalien phosphorsaures Silbe ($PO_5$, 3AgO) als hellgelben, in Salpetersäure und in Ammon leic lichen Niederschlag. War in der Lösung ein basisch phosphorsau enthalten, so reagirt die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag s

*) Ein Niederschlag von ersterer Zusammensetzung entsteht, wenn die ein phosphorsaures Alkali mit 2 Aeq., ein Niederschlag von letzterer sie eins mit 3 Aeq fixer Basis oder Ammon enthält.

neutral; war ein neutrales Salz aufgelöst, so reagirt sie sauer, Salpetersäure für die 3 Aeq. Silberoxyd, welche sie an die Phos- abgiebt, nur 2 Aeq. Alkali und 1 Aeq. Wasser (welches letz- sauren Eigenschaften nicht aufhebt) erhält.

*Essigsaures Bleioxyd* bewirkt in neutralen oder alkalischen Lösun- weissen, in Salpetersäure leicht, in Essigsäure fast nicht lösli- ederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd ($PO_5, 3 PbO$), durch sein Verhalten vor dem Löthrohre ein Erkennungsmittel Phosphorsäure abgiebt. Er wird nämlich erstens beim Erhitzen Kohle auch in der innern Flamme nicht, oder doch nur mit gröss- ierigkeit, reducirt, und ist zweitens dadurch ausgezeichnet, dass r Oxydationsflamme farblose, durchsichtige Perle beim Erkalten rystallisation unklar wird und meistens ganz deutliche dodeka- Flächen zeigt.

) Fügt man zu einer Phosphorsäure enthaltenden Lösung, welche er Salpetersäure in möglichst geringem Ueberschuss ent- sigsaures Natron in ziemlicher Menge, dann einen Tropfen *Eisen-* so entsteht ein gelblichweisser, flockiggelatinöser Niederschlag osphorsaurem Eisenoxyd. — Ueberschuss von Eisenchlorid ermeiden, weil dadurch essigsaures Eisenoxyd (roth von Farbe) t, in welchem der Niederschlag nicht unlöslich ist. — Diese Re- ist wichtig, um in phosphorsauren alkalischen Erden die Phosphor- n entdecken; soll letztere völlig abgeschieden werden, so fügt man so senchlorid zu, dass die Lösung röthlich wird, kocht (wodurch alles yd, theils als phosphorsaures, theils als basisch essigsaures, aus- wird) und filtrirt heiss ab. Im Filtrat hat man nunmehr die alka- Erden als Chlormetalle. — Soll mit Hülfe dieser Reaction die orsäure neben viel Eisenoxyd erkannt werden, so kocht man die e Lösung mit schwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung (Reduc- Chlorids zu Chlorür), setzt dann kohlensaures Natron zu, bis die keit fast neutral ist, sodann essigsaures Natron, endlich 1 Tropfen lorid. (Der Grund dieses Verfahrens liegt darin, dass essigsaures ydul das phosphorsaure Eisenoxyd nicht löst.)

) Bringt man in ein Proberöhrchen etwas *molybdänsaures Ammon*, viel Salzsäure oder Salpetersäure, dass der anfangs entstehende chlag wieder verschwindet, fügt alsdann ein wenig einer sehr ver- Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit zu und kocht, so färbt sich sigkeit intensiv gelb, und nach einiger Zeit scheidet sich aus dersel- gelber, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag ab, welcher Molyb- ure, Ammon und ein wenig Phosphorsäure enthält und Natur noch näher zu erforschen ist. Diese Reaction ist so empfindlich, n mit Hülfe derselben fast in allen Salzen und den meisten Minera- osphorsäure entdecken kann. Da die gelbe Verbindung durch freie orsäure zersetzt wird, muss ein Ueberschuss der phosphorsäure- n Flüssigkeit sorgfältig vermieden werden. — Der gelbe Nieder-

schlag lässt sich — nach dem Absitzen — auch in dunkel gefärbten Flüssigkeiten erkennen.

12) In der phosphorsauren Thonerde lässt sich die Phosphorsäure ausser mit molybdänsaurem Ammon auch nach einer der beiden folgenden Methoden nachweisen:

a) Man versetzt die salzsaure Lösung mit kohlensaurem Natron, bis die freie Säure fast abgestumpft ist, dann mit kohlensaurem Baryt im Ueberschuss, fügt Kali- oder Natronlauge zu und kocht. In dem Falle erhält man in Lösung die Thonerde, während die Phosphorsäure mit dem Baryt verbunden bleibt, von dem sie, nach Auflösung des Niederschlags in Salzsäure, mittelst Schwefelsäure leicht befreit werden kann. Die filtrirte Flüssigkeit prüft man alsdann mit Magnesiasalz unter Zusatz von Chlorammonium und Ammon.

b) Man versetzt die salzsaure Lösung mit Weinsäure, fügt Ammon im Ueberschuss hinzu und endlich zu der klaren Lösung Salmiak und schwefelsaure Magnesia. — Entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, so berechtigt derselbe noch nicht, auf Phosphorsäure zu schliessen, indem sich unter den genannten Umständen, bei geeigneter Concentration, auch bei Abwesenheit von Phosphorsäure ein der phosphorsauren Ammonmagnesia ähnlicher Niederschlag von weinsaurer Magnesia bilden kann. — Der erhaltene Niederschlag ist daher erst auf Phosphorsäure weiter zu prüfen. Es geschieht dieses, indem man ihn in Salpetersäure löst, die Lösung unter Zusatz von etwas reinem salpetersaurem Kali oder Natron zur Trockne verdampft, den Rückstand glüht, dann mit Salzsäure erwärmt, die Lösung filtrirt und mit Ammon im Ueberschuss versetzt. Ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia lässt die Phosphorsäure erkennen.

## §. 136.

### b. Borsäure ($BO_3$).

1) Die Borsäure stellt, wasserfrei, ein farbloses, in Rothglühhitze schmelzbares, feuerbeständiges Glas, — als Hydrat ($2BO_3, 3HO$) eine poröse, weisse Masse, — krystallisirt ($2BO_3, 3HO + 3aq.$) schuppenartige Blättchen dar. Sie löst sich in Wasser und Weingeist. Verdampft man die Lösungen, so verflüchtigt sich mit den Wasser- oder Weingeistdämpfen viel Borsäure. Die Lösungen röthen Lackmus, bräunen aber schwach Curcuma-Papier. Die borsauren Salze werden beim Glühen nicht zersetzt; in Wasser leicht löslich sind nur die mit alkalischer Basis. Die Lösungen sind farblos und zeigen alle, selbst die der sauren Salze, alkalische Reaction.

2) *Chlorbaryum* giebt in nicht zu verdünnten Lösungen borsaurer Salze einen weissen, in Säuren und Ammonsalzen löslichen Niederschlag von borsaurem Baryt ($BaO, BO_3$).

3) *Salpetersaures Silberoxyd* bringt in concentrirteren Lösungen borsaurer Salze einen weissen, in Salpetersäure und Ammon löslichen Niederschlag von borsaurem Silberoxyd ($AgO, BO_3$) hervor.

4) Setzt man zu sehr concentrirten, warm bereiteten Lösungen borsaurer Alkalien *Schwefelsäure* oder *Salzsäure*, so scheidet sich beim Erkalten die *Borsäure* in glänzenden Krystallblättchen aus.

5) Uebergiesst man freie Borsäure oder borsaure Salze mit *Alkohol* und setzt im letzteren Falle concentrirte Schwefelsäure zu, um die Borsäure frei zu machen, so erscheint die Flamme des angezündeten Alkohols, besonders beim Umrühren, durch die mit dem Alkohol verdampfende in der Flamme glühende Borsäure sehr deutlich gelbgrün gefärbt. Am empfindlichsten wird die Reaction, wenn man das Schälchen, welches die Mischung enthält, erwärmt, den Alkohol anzündet, kurze Zeit brennen lässt, ausbläst und wieder entzündet. Beim ersten Aufflackern der Flamme erscheinen alsdann ihre Ränder grün, auch wenn die Menge der Borsäure so gering ist, dass sich auf die gewöhnliche Weise keine Färbung der Flamme bemerken lässt. — Es ist concentrirte Schwefelsäure und nicht zu wenig zu nehmen.

## §. 137.

### c. Oxalsäure ($C_2O_3 = \overline{O}$).

1) Das Oxalsäurehydrat ($C_2O_3, HO$) ist ein weisses Pulver, die krystallisirte Oxalsäure ($C_2O_3, HO + 2\,aq.$) bildet farblose rhombische Säulen. Beide Verbindungen lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. In offenen Gefässen rasch erhitzt, wird das Hydrat zum Theil zersetzt, zum Theil verflüchtigt es sich unzerlegt. Die Dämpfe reizen heftig zum Husten. Erhitzt man das Hydrat in einer Proberöhre, so sublimirt es grösstentheils unzersetzt.

2) Die oxalsauren Salze werden sämmtlich beim Glühen zersetzt, indem die Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Die mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis verwandeln sich dabei (wenn sie rein sind, fast ohne Abscheidung von Kohle) in kohlensaure Salze; die mit metallischer Basis lassen, je nach der Reducirbarkeit des Metalloxyds, reines Metall oder Oxyd zurück. Von den Salzen der Oxalsäure sind die alkalischen, auch einige mit metallischer Basis in Wasser löslich.

3) *Chlorbaryum* bewirkt in den neutralen Lösungen oxalsaurer Salze einen weissen, in Salpetersäure und Salzsäure löslichen Niederschlag von oxalsaurem Baryt ($BaO, \overline{O}$), der in Ammonsalzen weniger löslich ist, als der borsaure Baryt.

4) *Salpetersaures Silberoxyd* bringt in gleichbeschaffenen Lösungen einen weissen, in Salpetersäure und Ammon löslichen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd ($AgO, \overline{O}$) hervor.

5) *Kalkwasser* und alle löslichen *Kalksalze*, also auch Gypssolution,

erzeugen in den Lösungen der freien und gebundenen **Oxalsäure**, auch wenn dieselben in hohem Grade verdünnt sind, weisse, feinpulverige Niederschläge von oxalsaurem Kalk ($CaO, \overline{O}$), die in Salzsäure und Salpetersäure leicht, in Oxalsäure und Essigsäure fast nicht löslich sind. Ammonsalze verhindern ihre Entstehung in keiner Weise. Zusatz von Ammon begünstigt die Fällung der freien Oxalsäure durch Kalksalze bedeutend.

6) Wird Oxalsäurehydrat (oder ein oxalsaures Salz) in trocknem Zustande mit überschüssiger *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt, so entzieht diese der Oxalsäure das zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser, die Oxalsäure zerfällt in Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche Gase unter Aufbrausen entweichen ($C_2O_3 = CO + CO_2$). War der Versuch nicht in zu kleinem Maassstabe angestellt worden, so lässt sich das entweichende Kohlenoxydgas anzünden; es brennt mit blauer Flamme. Färbt sich die Schwefelsäure bei dieser Reaction dunkel, so enthielt die Oxalsäure eine organische Substanz beigemengt.

7) Vermischt man Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit etwas fein gepulvertem Braunstein (der frei von kohlensauren Verbindungen sein muss), fügt ein wenig Wasser und ein Paar Tropfen Schwefelsäure zu, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure. ($MnO_2 + C_2O_3 + SO_3 = MnO, SO_3 + 2 CO_2$.)

8) Kocht man oxalsauren Kalk oder andere unlösliche oxalsaure Salze mit einer concentrirten Lösung von *kohlensaurem Natron* und filtrirt, so hat man im Filtrat die Oxalsäure in Verbindung mit Natron, im Niederschlag die Basis als kohlensaures Salz oder Oxyd.

## §. 138.

### d. Fluorwasserstoffsäure (FlH).

1) Die Fluorwasserstoffsäure ist eine farblose, sehr flüchtige, an der Luft rauchende, stechend riechende, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit. Sie unterscheidet sich von allen übrigen Säuren durch ihre Fähigkeit, krystallisirte Kieselsäure, sowie die in Salzsäure unlöslichen kieselsauren Salze aufzulösen. Bei der Auflösung entsteht Fluorsilicium, während gleichzeitig Wasser gebildet wird ($SiO_2 + 2 FlH = SiFl_2 + 2 HO$). In gleicher Art setzt sich die Fluorwasserstoffsäure mit Metalloxyden um, es entstehen Fluormetalle und Wasser.

2) Von den Fluormetallen sind die, welche ein Alkalimetall enthalten, in Wasser löslich, die Lösungen reagiren alkalisch; die den alkalischen Erden entsprechenden lösen sich nicht oder sehr schwierig in Wasser. Fluoraluminium ist leicht löslich. Von den den Oxyden der schweren Metalle entsprechenden Fluoriden sind die meisten in Wasser sehr schwer löslich, z. B. Kupferfluorid, Fluorblei, Fluorzink; viele andere lösen sich in Wasser ohne Schwierigkeit, als Eisenfluorid, Zinnfluorür, Quecksilberfluorid u. a. m. — Von den in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen

Verbindungen sind manche in freier Flusssäure löslich, andere nicht. — Beim Glühen im Tiegel erleiden die meisten Fluormetalle keine Zersetzung.

3) *Chlorbaryum* fällt die freie Flusssäure unvollständig, bei Zusatz von Ammon entsteht aber sogleich ein starker, weisser, in Salzsäure löslicher Niederschlag von Fluorbaryum (Ba Fl), der auch in Salmiak nicht unlöslich ist.

4) Setzt man der wässrigen Auflösung der Fluorwasserstoffsäure oder eines Fluormetalls *Chlorcalcium* zu, so erhält man Fluorcalcium (Ca Fl) in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages, der so durchscheinend ist, dass man von Anfang oft glaubt, die Flüssigkeit sei klar geblieben. Zusatz von Ammon trägt zur vollkommenen Abscheidung des Niederschlages bei. Derselbe ist in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in der Kälte sehr wenig löslich, beim Kochen mit Salzsäure löst sich etwas mehr. In der Lösung bringt Ammon keinen oder nur einen sehr geringen Niederschlag hervor, weil das entstandene Ammonsalz ihn gelöst erhält. In freier Fluorwasserstoffsäure ist er kaum löslicher, als in Wasser, in alkalischen Flüssigkeiten ist er unlöslich.

5) Uebergiesst man ein fein zerriebenes Fluormetall, gleichgültig ob es löslich oder unlöslich ist, in einem Platintiegel mit *concentrirter Schwefelsäure*, bedeckt denselben mit einem Uhrglase, dessen erhabene Seite man mit einem Wachsüberzuge versehen hat, in den man mit einem nicht zu harten Körper, am besten einer Holzspitze, einen Schriftzug oder dergleichen in der Art eingezeichnet hat, dass das Glas blossgelegt wird, füllt die Höhlung des Uhrglases mit Wasser und erwärmt den Tiegel gelinde, so erscheinen die Zeichnungen nach einer halben oder ganzen Stunde mehr oder weniger geätzt, was man nach Entfernung des Wachses deutlich wahrnimmt. — (Um den Wachsüberzug herzustellen, erhitzt man das Uhrglas vorsichtig, legt ein Stückchen Wachs darauf und streicht das Geschmolzene gleichmässig darauf herum; um ihn zu entfernen, erhitzt man wieder gelinde und wischt mit einem Tuche ab.) War die Menge der durch die Schwefelsäure entbundenen Flusssäure sehr gering, so sieht man oft, wenn das Wachs entfernt ist, die Zeichnung nicht mehr, haucht man jedoch alsdann das Glas an, so werden dadurch, in Folge einer ungleichen Fähigkeit der geätzten und der nicht angegriffenen Stellen, das Wasser zu verdichten, die Zeichnungen wieder sichtbar.

Die in 5 angegebene Reaction gelingt nicht, wenn zu viel Kieselsäure vorhanden ist, oder wenn die Substanz durch Schwefelsäure nicht zersetzt wird. In diesen Fällen wendet man, je nach Umständen, eine der beiden folgenden Methoden an.

6) Hat man eine durch Schwefelsäure zerlegbare Fluorverbindung, gemengt mit viel Kieselsäure, so lässt sich darin das Fluor entdecken, wenn man das Gemenge in einem Proberöhrchen mit *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt. Es entweicht nämlich in dem Falle Kieselfluorgas, welches an feuchter Luft starke, weisse Nebel bildet. Lei-

tet man das Gas mittelst einer innen befeuchteten Schenkelröhre in Wasser, so wird zunächst die Röhre durch ausgeschiedene Kieselsäure trübe, bei grösseren Mengen scheidet sich auch in dem Wasser Kieselsäurehydrat aus, während die Flüssigkeit durch Kieselfluorwasserstoffsäure sauer wird. — Sehr einfach lässt sich diese Reaction auch auf folgende Art ausführen. Man bringt das Gemenge in ein kleines Becherglas, rührt es mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei an und deckt ein Uhrglas darüber, an dessen unterer Seite ein kleines Stückchen nassen blauen Lackmuspapiers klebt. Nach kurzer Zeit färbt sich dieses roth, während gleichzeitig das durch seine Feuchtigkeit benetzte Glas rings um das Papier durch ausgeschiedene Kieselsäure trübe wird. Weniger einfach, aber ungleich sicherer ist nachstehendes Verfahren. Man kocht die Substanz, der man (um eine fortdauernde geringe Gasentwicklung herzustellen) einige gröbere Marmorstückchen zufügt, mit concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben, leitet die sich entwickelnden Gase in Ammoniakflüssigkeit, erhitzt, filtrirt, verdampft in einem Platintiegel zur Trockne und prüft den Rückstand nach 5. — Bei schwerer zersetzbaren Substanzen wendet man statt der Schwefelsäure saures schwefelsaures Kali an und erhitzt, ebenfalls unter Zusatz von etwas Marmor, andauernd zum Schmelzen.

7) Soll eine durch Schwefelsäure nicht zerlegbare Verbindung auf Fluor geprüft werden, so ist es nothwendig, sie zuvor aufzuschliessen. Es geschieht dies, indem man sie mit 4 Thln. kohlensaurem Natronkali schmilzt. Man weicht alsdann die Masse mit Wasser auf, filtrirt, engt durch Abdampfen ein, lässt erkalten, bringt in ein Platin- oder Silbergefäss, setzt Salzsäure zu, bis schwach sauer und lässt stehen, bis die Kohlensäure entwichen ist. Man übersättigt jetzt mit Ammon, erhitzt, filtrirt in eine Flasche, setzt zu der noch heissen Flüssigkeit Chlorcalcium, verschliesst und lässt stehen. Setzt sich nach längerer Zeit ein Niederschlag ab, so sammelt man denselben auf einem Filter, trocknet ihn und prüft ihn nach der in 5 angegebenen Methode (H. Rose).

---

## §. 139.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Die dritte Abtheilung umfasst, wie angegeben worden, die Phosphorsäure, die Borsäure, die Oxalsäure und die Fluorwasserstoffsäure; die Barytverbindungen dieser Säuren werden, wie wir gesehen haben, von Salzsäure scheinbar ohne Zersetzung gelöst, Alkalien scheiden sie daher, indem sie die Salzsäure neutralisiren, unverändert wieder ab. Ein gleiches Verhalten zeigen die Barytverbindungen der arsenigen Säure, der Arsensäure und der Chromsäure, welche Säuren daher, wenn sie zugegen sind, entfernt werden müssen, bevor man aus einer solchen Wiederausscheidung eines Barytsalzes einen Schluss

auf die Anwesenheit der Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure oder Flusssäure machen kann. Aber auch abgesehen davon, ist auf diese Reaction nicht einmal zur Erkennung der genannten Säuren, noch weit weniger aber zu ihrer Abscheidung von anderen Säuren, ein grosser Werth zu legen, da die in Rede stehenden Barytsalze, besonders der borsaure Baryt und das Fluorbaryum, aus ihren Lösungen in Salzsäure durch Ammon nicht wieder präcipitirt werden, wenn die Menge der vorhandenen freien Säure irgend bedeutend war, oder wenn überhaupt ein Ammonsalz in einiger Menge zugegen ist. — Die Borsäure lässt sich durch die Färbung, welche sie der Alkoholflamme mittheilt, immer erkennen, wenn man nur Sorge trägt, dass die Lösungen vor dem Zusatze des Alkohols gehörig eingeengt und, im Falle man ein borsaures Salz hat, mit einer genügenden Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt werden. War die Borsäure frei vorhanden, so muss man sie bei dem Eindampfen ihrer Auflösung an ein Alkali binden, widrigenfalls sich ein grosser Theil derselben mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. — Die Auffindung der Phosphorsäure in Verbindungen, welche sich in Wasser lösen, ist nicht schwierig, die Reaction mit schwefelsaurer Magnesia bietet hierzu das geeignetste Mittel. Die Entdeckung in unlöslichen Verbindungen ist ungleich schwieriger, doch haben wir auch für diese Fälle an der Reaction mit Eisenchlorid und essigsaurem Natron und an der mit molybdänsaurem Ammon jetzt sehr gute Erkennungsmittel. In Bezug auf die erstere Reaction mache ich wiederholt darauf aufmerksam, dass man in einer durch essigsaures Eisenoxyd roth gefärbten Flüssigkeit eine empfindliche Reaction nicht erwarten darf, indem das essigsaure Eisenoxyd (wie auch die essigsaure Thonerde) das phosphorsaure Eisenoxyd löst, daher man sich genau an das oben beschriebene Verfahren binden muss, — in Betreff der Reaction mit molybdänsaurem Ammon dagegen will ich zu bemerken nicht unterlassen, dass sie wegen ihrer aussergewöhnlichen Empfindlichkeit nur bei ganz behutsamer Anwendung zuverlässige Resultate liefert; es ist dies so zu verstehen: die gelbe Farbe der Lösung oder der Niederschlag rührt wohl immer oder doch in den meisten Fällen (Arsensäure zeigt dasselbe Verhalten) von Phosphorsäure her, aber die Phosphorsäure gehört nicht immer dem untersuchten Körper an, sondern war häufig schon in den angewendeten Reagentien in durch dieses empfindliche Reagens entdeckbarer Menge vorhanden. Man kann daher in der Prüfung derselben nicht vorsichtig genug sein. — Man darf ferner nie vergessen, dass die Reaction nur bei Ueberschuss von Molybdänsäure eintritt. Lässt man diesen Punkt ausser Acht, so übersieht man die Phosphorsäure gerade dann am leichtesten, wenn sie in grösster Menge vorhanden ist. — Die Oxalsäure lässt sich durch Gypslösung stets leicht erkennen, wenn man wässrige Lösungen hat. Der entstehende feinpulverige, in Essigsäure unlösliche Niederschlag lässt kaum einen Zweifel zu, indem nur die ganz selten vorkommende Traubensäure dieselbe Reaction giebt. In etwaigem Zweifelsfalle lässt sich der oxalsaure Kalk durch blosses Glü-

hen bei Luftabschluss schon leicht von dem traubensauren unterscheiden, welcher unter beträchtlicher Kohleabscheidung zerlegt wird; auch löst sich dieser in kalter Natron- oder Kalilauge, jener nicht. Nicht minder bietet das Verhalten der oxalsauren Salze zu Schwefelsäure oder zu Braunstein und Schwefelsäure genügende Mittel zur bestätigenden Prüfung. — In unlöslichen Salzen findet man die Oxalsäure am sichersten, wenn man dieselben durch Kochen mit kohlensaurer Natronlösung zersetzt. — Die Flusssäure ist in durch Schwefelsäure zersetzbaren Salzen leicht zu entdecken, nur muss man in's Auge fassen, dass eine deutliche Aetzung in Glas nicht erfolgen kann, wenn sich statt Fluorwasserstoff bloss Fluorkieselgas entwickelt, daher muss bei kieselsäurereichen Verbindungen neben der in 5 genannten Reaction stets auch die in 6 angegebene angestellt werden, wenn man sicher gehen will. — In Silicaten, welche durch Schwefelsäure nicht zerlegt werden, wird Fluor häufig deshalb übersehen, weil man unterlässt, sie nach der in 7 angegebenen Methode sorgfältig zu prüfen.

## Vierte Abtheilung

## der ersten Gruppe der unorganischen Säuren.

### §. 140.

### a. Kohlensäure ($CO_2$).

1) Der Kohlenstoff ist ein fester, geruch- und geschmackloser Körper. Derselbe lässt sich nur in den allerhöchsten Hitzgraden schmelzen und verdampfen (Despretz). Aller Kohlenstoff ist verbrennlich und liefert, bei hinlänglichem Zutritt von Sauerstoff oder von Luft verbrannt, Kohlensäure. Als Diamant erscheint der Kohlenstoff krystallisirt, durchsichtig, wasserhell, äusserst hart, schwer verbrennlich, — als Graphyt undurchsichtig, schwarzgrau, weich, abfärbend, fettig anzufühlen, schwer verbrennlich, — als durch Zersetzung organischer Materien erhaltene Kohle schwarz, undurchsichtig, unkrystallinisch, manchmal dicht, glänzend, schwer verbrennlich, manchmal matt, porös, leicht verbrennlich.

2) Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses Gas, welches weit schwerer als die Luft ist, so dass es aus einem Gefäss in ein anderes ausgegossen werden kann. Die Kohlensäure hat fast keinen Geruch, schmeckt säuerlich, röthet feuchtes Lackmuspapier; die Röthung verschwindet aber beim Trocknen wieder. Die Kohlensäure wird von Kalilauge leicht absorbirt; sie löst sich in Wasser in ziemlicher Menge.

3) Das kohlensaure Wasser schmeckt säuerlich, prickelnd, röthet vorübergehend Lackmuspapier, verliert seine Kohlensäure, wenn es in halbgefüllter Flasche mit Luft geschüttelt wird, nicht minder beim Erhitzen. Die kohlensauren Salze verlieren zum Theil beim Glühen ihre

Kohlensäure. Alle, deren Oxyde ungefärbt erscheinen, sind weiss oder farblos. In Wasser löslich sind im neutralen Zustande nur die mit alkalischer Basis. Ihre Lösungen reagiren sehr stark alkalisch. Als saure kohlensaure Salze lösen sich ausser denen mit alkalischer auch die mit alkalisch erdiger und mehrere mit metallischer Basis.

3) Die kohlensauren Salze werden von allen freien, in Wasser löslichen *Säuren*, mit Ausnahme der Cyanwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffsäure, zersetzt, wobei die Kohlensäure als farbloses, fast geruchloses, Lackmus vorübergehend röthendes Gas unter Aufbrausen entweicht. Man hat dabei, besonders bei der Zersetzung von Salzen mit alkalischer Basis, einen Ueberschuss der Säure anzuwenden, indem beim Zusatze einer geringen Menge Säure, in Folge der Bildung saurer kohlensaurer Salze, oft kein Aufbrausen entsteht. — Körper, die man auf diese Art auf Kohlensäure prüfen will, übergiesse man zuerst mit Wasser, damit durch entweichende Luftblasen keine Täuschung stattfinden kann. — Will man sich durch einen directen Versuch überzeugen, dass das entweichende Gas Kohlensäure ist, so giesst man etwas von dem im Proberöhrchen befindlichen Gas (nicht von der Flüssigkeit) in ein anderes Röhrchen, setzt etwas Kalkwasser zu und schüttelt. War das Gas Kohlensäure, so entsteht ein starker Niederschlag, denn

4) *Kalk*- und *Baryt-Wasser* geben, wenn sie mit Kohlensäure oder löslichen kohlensauren Salzen zusammenkommen, weisse Niederschläge von neutralem kohlensaurem Kalk ($CaO, CO_2$) oder Baryt ($BaO, CO_2$). Bei Prüfung auf freie Kohlensäure hat man stets einen Ueberschuss der Reagentien anzuwenden, da ja die sauren kohlensauren alkalischen Erden in Wasser löslich sind. Die entstandenen Niederschläge lösen sich in Säuren unter Aufbrausen und werden, nach der vollständigen Austreibung der Kohlensäure durch Aufkochen, von Ammon nicht wieder gefällt.

5) *Chlorcalcium* und *Chlorbaryum* bringen mit neutralen kohlensauren Alkalien sogleich, mit doppelt kohlensauren (wenn verdünnt) erst beim Kochen, Niederschläge von kohlensaurem Kalk oder Baryt hervor. Mit freier Kohlensäure entsteht keine Fällung.

## §. 141.

### b. Kieselsäure ($SiO_2$).

1) Die Kieselsäure ist farblos oder weiss, auch in der heissesten Löthrohrflamme unveränderlich und unschmelzbar. In der Knallgasflamme schmilzt sie. Sie kommt in zwei Modificationen (richtiger wohl: krystallinisch und amorph) vor. Sie ist in Wasser und Säuren (ausgenommen Fluorwasserstoffsäure) unlöslich, während das Kieselsäurehydrat darin, aber nur im Momente der Abscheidung, löslich ist. Die amorphe Kieselsäure und das Kieselsäurehydrat lösen sich in heissen wässrigen Lösungen von reinen und kohlensauren fixen Alkalien, die krystallisirte nicht oder kaum. —

Wird diese mit reinen oder kohlensauren Alkalien geschmolzen, so erhält man ein in Wasser lösliches basisch kieselsaures Alkali, aus welchem Säuren Kieselsäurehydrat abscheiden. Von den kieselsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich.

2) Die Lösungen der kieselsauren Alkalien werden von allen *Säuren* zersetzt; sind die Auflösungen concentrirt, so scheidet sich sogleich Kieselsäurehydrat in gallertartigen Flocken aus; sind sie verdünnter, so erfolgt die Ausscheidung erst nach längerem Stehen, sind sie sehr verdünnt, so bleibt die abgeschiedene Kieselsäure gelöst. Dampft man eine solche mit Säure (Salzsäure oder Salpetersäure) versetzte Auflösung zur Trockne ab, so scheidet sich, in dem Maasse, als die Säure entweicht, Kieselsäure ab und bleibt, wenn der Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt wird, in freiem Zustande (oder als Hydrat, $4 SiO_2, HO$, wenn nur bei 100° getrocknet wurde) als unlösliches weisses Pulver zurück. Werden die Lösungen kieselsaurer Alkalien mit Salmiak versetzt, so entstehen (bei stärkerer Concentration) Fällungen von Kieselsäurehydrat.

3) Die in Wasser nicht löslichen kieselsauren Salze werden zum Theil durch Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt, zum Theil werden sie von denselben selbst beim Kochen nicht angegriffen. Bei der Zersetzung der ersteren scheidet sich in der Regel der grössere Theil der Kieselsäure als gelatinöses, seltener als pulvriges Hydrat aus. Um dieselbe ganz abzuscheiden, verdampft man die salzsaure Lösung sammt dem darin suspendirten Niederschlage von Kieselsäurehydrat zur Trockne, erhitzt ihn bei einer die Siedhitze des Wassers übersteigenden Temperatur, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt die unlöslich bleibende Kieselsäure von der die Basen enthaltenden Flüssigkeit ab.

4) Von den durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicaten werden manche, z. B. der Kaolin, durch Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure vollständig zersetzt, viele andere werden dadurch einigermaassen angegriffen.

5) Die durch Säuren unzerlegbaren Silicate werden zersetzt a) durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien, — b) mit Barythydrat, — c) durch Erwärmen mit Fluorwasserstoffsäure oder mit einem Fluormetall und Schwefelsäure. — Bei a und b bilden sich basisch kieselsaure Salze, welche durch Salzsäure leicht zerlegt werden, — bei c entweicht die Kieselsäure als Fluorsiliciumgas. — In Betreff der Anwendung dieser Zersetzungsmethoden vergl. §. 193 — 196.

6) *Soda* löst in der Löthrohrflamme die Kieselsäure in grosser Menge zu einem farblosen, beim Erkalten durchsichtig bleibenden Glase, zu kieselsaurem Natron auf. Die Kohlensäure entweicht dabei unter Aufbrausen. Die Ursache, warum Anfänger häufig keine klare Perle zu Stande bringen, ist gewöhnlich die, dass im Verhältniss zur Probe zu viel Soda genommen wird.

7) *Phosphorsalz* löst die Kieselsäure fast nicht auf. Sie schwimmt in

der klaren Perle als unklare Masse herum und wird daher leichter in der glühenden, als in der erkalteten Perle wahrgenommen. Ein gleiches Verhalten zeigen die kieselsauren Salze, welchen das Phosphorsalz unter Abscheidung der Kieselsäure die Basen entzieht. Diese letzteren lösen sich meistens auf, die erstere bleibt ungelöst.

## §. 142.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Die freie Kohlensäure erkennt man leicht durch ihr Verhalten zu Kalkwasser, — die kohlensauren Salze aber daran, dass sie, mit Säuren übergossen, fast geruchloses Gas entwickeln. Hat man Verbindungen, aus welchen sich gleichzeitig andere Gase entwickeln, so prüft man das Gas mit Kalk- oder Baryt-Wasser. — Die Kieselsäure lässt sich in der Regel schon durch ihr und ihrer Salze Verhalten gegen Phosphorsalz leicht erkennen. Sie unterscheidet sich ausserdem in der Form, in welcher sie bei Analysen stets erhalten wird, durch ihre Unauflöslichkeit in Säuren (mit Ausnahme der Flusssäure) und ihre Löslichkeit in den kochenden Laugen reiner und kohlensaurer Alkalien von allen anderen Körpern.

## Zweite Gruppe der unorganischen Säuren.

Säuren, welche nicht von Chlorbaryum, wohl aber von salpetersaurem Silberoxyd gefällt werden: Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

## §. 143.

Die den genannten Säuren entsprechenden Silberverbindungen sind sämmtlich in verdünnter Salpetersäure unlöslich. Die Säuren dieser Gruppe setzen sich mit Metalloxyden in der Art um, dass Verbindungen der Metalle mit Metalloiden gebildet werden, während sich gleichzeitig der Sauerstoff des Oxyds mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser vereinigt.

### a. Chlorwasserstoffsäure (ClH).

1) Das Chlor ist ein gelbgrünes, Pflanzenfarben (Lackmus-, Indigo-Blau etc.) zerstörendes, schweres Gas von unangenehmem, erstickendem Geruch und höchst nachtheiliger Wirkung auf die Respirationsorgane, nicht brennbar, das Verbrennen nur weniger Körper unterhaltend. Fein zertheiltes Antimon, Zinn etc. entzünden sich darin und verbrennen zu Chloriden. Es löst sich in Wasser in ziemlicher Menge. Das so entstehende Chlorwasser ist schwach gelbgrünlich, riecht stark nach dem Gas, bleicht Pflanzenfarben, zersetzt sich bei Lichteinwirkung (§. 71), verliert seinen Geruch beim Schütteln mit Quecksilber, wobei dieses in ein Gemenge von Chlorür und Metall übergeht. — Kleine Mengen freies Chlor lassen sich in einer Flüssigkeit leicht entdecken, wenn man diese zu einer mit Schwefelcyankalium *versetzten* reinen Eisenoxydullösung setzt, welche

durch die Einwirkung des freien Chlors sogleich geröthet wird, — oder auch — bei Abwesenheit von Salpetersäure — wenn man sie zu einer verdünnten, mit Stärkekleister versetzten Jodkaliumlösung fügt, siehe §. 145. 10.

2) Der Chlorwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdrucke ein farbloses, an der Luft dicke Nebel bildendes, erstickendes, heftig reizendes, in Wasser überaus leicht lösliches Gas. — Die concentrirtere Lösung (die gewöhnliche Salzsäure) verliert beim Erhitzen einen grossen Theil ihres Gases.

3) Die neutralen Chlormetalle sind, mit Ausnahme des Chlorbleies, Chlorsilbers und Quecksilberchlorürs, in Wasser leicht löslich; die meisten sind weiss oder farblos. Viele verflüchtigen sich in der Hitze ohne Zersetzung, andere werden beim Glühen zerlegt, wenige sind feuerbeständig.

4) Freie Salzsäure und Lösungen von Chlormetallen geben mit *salpetersaurem Silberoxyd* auch bei sehr grosser Verdünnung weisse, am Licht erst violett, dann schwarz werdende, in Salpetersäure nicht, in Ammon mit Leichtigkeit lösliche, beim Erhitzen ohne Zersetzung schmelzende Niederschläge von Chlorsilber (AgCl). Vergl. §. 111. 6.

5) *Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *essigsaures Bleioxyd* bewirken in Lösungen, welche freie Salzsäure oder Chlormetalle enthalten, Niederschläge von Quecksilberchlorür ($Hg_2Cl$) und Chlorblei (PbCl). Die Eigenschaften dieser Niederschläge siehe oben §. 112. 6. u. §. 113. 7.

6) Erwärmt man Chlorwasserstoffsäure mit Braunstein, oder Chlormetalle mit *Braunstein* und *Schwefelsäure*, so entwickelt sich Chlorgas, welches an seiner gelbgrünen Farbe und seinem Geruche leicht erkannt wird.

7) Reibt man ein Chlormetall mit *chromsaurem Kali* zusammen, übergiesst das Gemenge in einem Tubulatretörtchen mit *concentrirter Schwefelsäure* und erwärmt gelinde, so entwickelt sich ein tief braunrothes Gas (chromsaures Chromsuperchlorid, $CrCl_3, 2CrO_3$) in reichlicher Menge, welches sich zu einer gleichgefärbten Flüssigkeit verdichtet und in die Vorlage übergeht. Vermischt man dieses chromsaure Chromsuperchlorid mit überschüssigem Ammon, so erhält man eine von chromsaurem Ammon gelb gefärbte Flüssigkeit, deren gelbe Farbe bei Zusatz von Säure, in Folge der Bildung sauren chromsauren Ammons, rothgelb wird.

8) In den in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Chlormetallen findet man das Chlor, indem man sie mit kohlensaurem Natronkali schmilzt. Wasser zieht alsdann aus der geschmolzenen Masse neben überschüssigem kohlensaurem Alkali das entstandene Chloralkalimetall aus.

## §. 144.

### b) Bromwasserstoffsäure (BrH).

1) Das Brom ist eine schwere, rothbraune Flüssigkeit. Sie riecht *sehr unangenehm*, chlorähnlich, siedet bei 47° C., verflüchtigt sich schon

bei gewöhnlicher Temperatur rasch. Ihr Dampf ist braunroth. Das Brom bleicht Pflanzenfarben wie Chlor; es löst sich in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leichter, in Aether sehr leicht. Die Lösungen sind gelbroth.

2) Das Bromwasserstoffgas, die wässrige Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle zeigen in ihrem allgemeinen Verhalten eine grosse Uebereinstimmung mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

3) *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässrigen Lösungen des Bromwasserstoffs oder der Brommetalle einen gelblichweissen, am Licht violett werdenden Niederschlag von Bromsilber (AgBr), der in Salpetersäure unlöslich, in Ammon etwas schwer löslich ist.

4) *Salpetersaures Palladiumoxydul*, nicht aber Palladiumchlorür, erzeugt in neutralen Lösungen von Brommetallen, wenn sie concentrirter sind, sogleich, — bei grösserer Verdünnung, nach längerem Stehen, einen rothbraunen Niederschlag von Palladiumbromür (PdBr).

5) *Salpetersäure* zersetzt beim Erhitzen die Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle mit Ausnahme des Bromsilbers und Quecksilberbromids und macht, indem sie den Wasserstoff oder das Metall oxydirt, das Brom frei. Dasselbe färbt, im Falle man eine Lösung hatte, dieselbe rothgelb; im Falle aber das Brommetall in fester Form vorhanden war, entweichen braunrothe, wenn verdünnt, gelbrothe Dämpfe von Bromgas, welche sich bei genügender Menge im kälteren Theile des Proberöhrchens zu kleinen Tropfen verdichten.

6) *Chlorgas* oder *Chlorwasser* machen das Brom in den Lösungen seiner Verbindungen ebenfalls frei, wobei die Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe annimmt, wenn die Menge des Broms nicht zu gering war. Schüttelt man eine solche Lösung mit etwas *Aether*, so wird sie, im Falle sie gelb war, farblos; alles Brom hat man in dem Aether gelöst, welcher auch bei sehr kleinen Spuren von Brom noch deutlich gelb erscheint. Schüttelt man die ätherische Bromlösung mit etwas Kalilauge, so verschwindet die gelbe Farbe, man hat Bromkalium und bromsaures Kali in Lösung. Dampft man ab und glüht, so geht das bromsaure Kali in Bromkalium über. Die geglühte Masse kann alsdann nach 7 weiter geprüft werden.

7) Werden Brommetalle mit *Braunstein* und *Schwefelsäurehydrat* erhitzt, so entwickeln sich braunrothe Dämpfe von Brom. Bei sehr geringen Brommengen ist die Farbe der Dämpfe nicht sichtbar. Man nimmt alsdann den Versuch in einer kleinen Retorte vor und leitet die übergehenden Dämpfe durch eine lange Kühlröhre von Glas in kleine Probecylinder, in welchen etwas mit Wasser befeuchtetes Stärkemehl enthalten ist; denn kommt

8) Feuchtes *Stärkemehl* mit freiem Brom, gleichgültig ob es gelöst ist oder Gasform hat, zusammen, so bildet sich gelbes Bromamylum. Die Färbung tritt nicht immer gleich ein. Am empfindlichsten ist die Reaction, wenn man die Proberöhrchen, in welchen die mit der zu prü-

fenden Flüssigkeit übergossene Stärke enthalten ist, vor der Lampe zuschmilzt und umstürzt, so dass die Flüssigkeit unten, die feuchte Stärke oben ist. Die geringste Spur Brom bewirkt alsdann, dass das Amylum nach zwölf oder vierundzwanzig Stunden gelb wird. Die Färbung verschwindet bei längerem Stehen wieder.

9) Uebergiesst und erwärmt man ein Gemenge von Brommetall und chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, so entwickelt sich gerade wie bei Chlormetallen ein braunrothes Gas. Dasselbe ist jedoch reines Brom, daher die übergehende Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Ammon nicht gelb, sondern farblos wird.

10) Die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Brommetalle werden zur Entdeckung des Broms wie die entsprechenden Chlormetalle behandelt.

### §. 145.

### c. Jodwasserstoffsäure (JH).

1) Das Jod ist ein fester, weicher, in der Regel krystallinische, schwarze, glänzende Blättchen darstellender, eigenthümlich unangenehm riechender Körper. Es schmilzt bei gelindem Erhitzen und verwandelt sich bei etwas höherer Temperatur in schön veilchenblauen Joddampf, der sich beim Abkühlen zu einem schwarzen Sublimat verdichtet. Es löst sich sehr wenig in Wasser (die Lösung ist hellbraun), leicht in Alkohol und Aether (die Lösungen sind dunkelrothbraun). Das Jod zerstört Pflanzenfarben langsam und schwach, färbt die Haut braun, bildet mit Stärkemehl eine höchst intensiv dunkelblau gefärbte Verbindung. Dieselbe bildet sich immer, wenn Joddampf oder eine freies Jod enthaltende Lösung mit Stärkemehl, am besten mit Stärkekleister, zusammenkommt. Sie wird durch Alkalien, sowie durch Chlor und Brom zersetzt.

2) Der Jodwasserstoff ist ein dem Chlor- und Bromwasserstoff ähnliches, in Wasser in reichlicher Menge lösliches Gas. Die farblose wässrige Hydrojodsäure wird in Berührung mit der Luft schnell rothbraun, indem sich Wasser und hydrojodige Säure ($J_2H$) bilden.

3) Die Jodmetalle entsprechen ebenfalls in vieler Beziehung den Chlormetallen. Von denen, welche schwere Metalle enthalten, sind jedoch weit mehr in Wasser unlöslich. Viele zeigen eigenthümliche Färbungen.

4) *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässrigen Lösungen des Jodwasserstoffs und der Jodmetalle gelblichweisse, am Licht sich schwärzende Niederschläge von Jodsilber (AgJ), welche in verdünnter Salpetersäure nicht, in Ammon sehr schwierig auflöslich sind.

5) *Palladiumchlorür* und *salpetersaures Palladiumoxydul* erzeugen auch in sehr verdünnten Auflösungen der Jodwasserstoffsäure oder eines Jodmetalls einen braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür, welcher in Salzlösungen (Kochsalz, Chlormagnesium etc.) ein wenig, in *verdünnter kalter Salz-* und Salpetersäure nicht oder kaum löslich ist.

6) Eine Lösung von einem Theil *Kupfervitriol* und zwei und ein halb Theil *Eisenvitriol* fällt aus den wässrigen, neutralen Lösungen der Jodmetalle **Kupferjodür** ($Cu_2J$) in Gestalt eines schmutzigweissen Niederschlages. Zusatz von etwas Ammon begünstigt die vollständige Ausfällung des Jods. Chlor- und Brom-Verbindungen werden durch das genannte Reagens nicht niedergeschlagen.

7) *Salpetersäure* zersetzt die Jodwasserstoffsäure und die Jodmetalle ebenso wie die Bromverbindungen. Farblose Lösungen des Jodwasserstoffs oder der Jodmetalle werden daher durch Salpetersäure schon in der Kälte gelblich gefärbt; beim Erhitzen werden sie braunroth und bei concentrirteren Lösungen scheidet sich Jod in schwarzen Blättchen ab, während Stickoxydgas und Joddampf entweichen. Letzteres tritt auch ein, wenn feste Jodmetalle mit Salpetersäure erhitzt werden.

8) *Chlorgas* und *Chlorwasser* machen das Jod in seinen Verbindungen ebenfalls frei, ein Ueberschuss von Chlor aber bindet es wieder zu farblosem Chlorid. Fügt man selbst zu einer sehr verdünnten Lösung eines Jodmetalls ein wenig Chlorwasser, dann etwas Aether und schüttelt, so nimmt der Aether das frei gewordene Jod auf und färbt sich rothbraun oder rothgelb. (Jod färbt viel intensiver als eine gleiche Menge Brom.)

9) Erhitzt man Jodmetalle mit concentrirter *Schwefelsäure* oder mit *Schwefelsäure* und *Braunstein*, so wird in beiden Fällen **Jod** frei, welches an der violetten Farbe seines Gases leicht erkannt wird. Im ersteren Falle entwickelt sich gleichzeitig schweflige Säure. Ist die Menge des Jods sehr gering, so lässt es sich an der Farbe seines Gases nicht mehr erkennen. Man befestigt in solchen Fällen an dem Korke, mit welchem der die Mischung enthaltende Kolben locker verstopft wird, ein mit Stärkekleister bestrichenes Streifchen von Papier oder Baumwollenzeug. Dasselbe erscheint nach kürzerer oder längerer Zeit blau, wenn auch nur ein Minimum von Jodmetall zugegen war.

10) Setzt man zu einer Auflösung von Jodwasserstoffsäure oder zu der eines Jodmetalls in Wasser Stärkekleister, so bleiben die Flüssigkeiten farblos, fügt man aber Salpetersäure zu, so bildet sich sogleich Jodstärkemehl, welches die Flüssigkeit tief dunkelblau färbt und sich allmälig theilweise als gleich gefärbter Niederschlag absetzt. Selbst ein bedeutender Ueberschuss von Salpetersäure zerstört die Farbe in der Kälte nicht. Sind gleichzeitig Chlormetalle vorhanden, so muss man mit dem Zusetzen derselben vorsichtiger sein. — Noch empfindlicher wird die Reaction, wenn man statt der Salpetersäure Chlorwasser zusetzt. Ist die Flüssigkeit alkalisch, so säuert man sie vorher mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure an. Bei dem Zusatz des Chlorwassers muss man aber, wenn es sich um Entdeckung ganz geringer Spuren handelt, sehr vorsichtig sein, denn überschüssiges Chlor zerstört die blaue Farbe des Jodstärkemehls sogleich wieder. Es ist daher räthlich, in solchen Fällen

verdünntes Chlorwasser anzuwenden und dasselbe in kleinen Portionen mittelst eines eingetauchten Glasstäbchens zuzusetzen.

11) Zu chromsaurem Kali und Schwefelsäure (vergl. §. 143. 7.) verhalten sich die Jodmetalle gerade so wie zu Schwefelsäure allein. — Beim Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali verhalten sich die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Jodmetalle wie die entsprechenden Chlorverbindungen.

## §. 146.

### d. Cyanwasserstoffsäure (CyH).

1) Das Cyan ist ein farbloses, eigenthümlich und durchdringend riechendes, mit carmoisinrother Flamme brennendes, in Wasser ziemlich lösliches Gas.

2) Die Cyanwasserstoffsäure ist eine farblose, flüchtige, brennbare, den bitteren Mandeln entfernt ähnlich riechende, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare, im reinen Zustande sich bald zersetzende, höchst giftige Flüssigkeit.

3) Von den Cyanmetallen sind die mit alkalischem und alkalisch erdigem Radical in Wasser löslich; die Lösungen riechen nach Blausäure. Sie werden von Säuren, selbst von Kohlensäure, leicht, durch Glühen beim Abschluss der Luft nicht zerlegt. Beim Schmelzen mit Blei-, Kupfer-, Antimon-, Zinn-Oxyd und vielen anderen Oxyden reduciren sie dieselben und gehen selbst in cyansaure Salze über. Von den Cyanverbindungen, welche schwere Metalle enthalten, sind nur wenige in Wasser löslich; alle werden beim Glühen zersetzt. Sie zerfallen dabei entweder, wie die Cyanverbindungen der edlen Metalle, in Cyangas und Metall, oder, wie die der anderen schweren Metalle, in Stickgas und Kohlenmetall. Viele Verbindungen des Cyans mit schweren Metallen werden von verdünnten Sauerstoffsäuren nicht, von concentrirter Salpetersäure schwierig zersetzt. Salzsäure und Schwefelwasserstoff aber zerlegen die meisten leicht und vollständig. — Mit einigen Metallen (Eisen, Mangan, Kobalt, Chrom) verbindet sich das Cyan zu zusammengesetzten Radicalen, welche sich mit Wasserstoff zu Säuren, mit Metallen zu Haloidsalzen verbinden und sich überhaupt ganz wie Salzbildner verhalten. Aus diesen Verbindungen lassen sich die genannten Metalle durch Alkalien und alkalische Schwefelmetalle nicht abscheiden.

4) *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den Lösungen der freien Blausäure und der Cyanalkalimetalle weisse, in Cyankalium leicht, in Ammon etwas schwierig, in Salpetersäure nicht lösliche Niederschläge von Cyansilber (AgCy), welche beim Glühen zerlegt werden und metallisches Silber nebst etwas Paracyansilber zurücklassen.

5) Setzt man zu einer Lösung von freier Blausäure *Eisenvitriollösung*, die einige Zeit mit der Luft in Berührung gewesen ist, so entsteht keine Veränderung, fügt man aber *Kali-* oder *Natronlauge* zu, so bildet sich *ein blaugrüner* Niederschlag, ein Gemenge von Berlinerblau ($Fe_4 Cfy_3$)

und Eisenoxyduloxydhydrat. Setzt man jetzt — am besten nach vorhergegangenem Erwärmen — Salzsäure zu, so löst sich das letztere, während das Berlinerblau ungelöst bleibt. Bei sehr geringen Mengen erscheint die Flüssigkeit nach Zusatz der Salzsäure grün und erst nach längerem Stehen setzt sich daraus ein geringer blauer Niederschlag ab. — Dieselben Erscheinungen treten ein, wenn Eisenvitriol zur Lösung eines Cyanalkalimetalls gesetzt wird.

6) Setzt man zu einer Lösung von Blausäure Kali im Ueberschuss und sodann fein gepulvertes *Quecksilberoxyd*, so löst sich dieses mit Leichtigkeit ebenso wie in freier Blausäure auf. Da sich Quecksilberoxyd nur bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff in einer alkalischen Flüssigkeit auflösen kann, so lässt sich aus dieser Reaction die Gegenwart der Blausäure mit Sicherheit erkennen.

7) Vermischt man eine Blausäure enthaltende Flüssigkeit mit einer kleinen Menge (1 — 2 Tropfen) gelben Schwefelammoniums und einer Spur Ammon und erwärmt in einem Porzellanschälchen, bis die Mischung farblos geworden, so enthält sie nunmehr Schwefelcyanammonium und wird bei Zusatz von Eisenchlorid blutroth (Liebig). Diese Reaction ist überaus empfindlich. Folgendes Schema versinnlicht den Uebergang der Blausäure in Schwefelcyanammonium: $NH_4 . S_5 + 2 (NH_4, O) + 2 CyH = 2 (Cy S_2, NH_4) + NH_4 . S + 2 HO$. Ist ein essigsaures Salz zugegen, so tritt die Reaction erst bei Zusatz von Salzsäure ein.

8) In dem Cyanquecksilber lässt sich das Cyan durch die bisher angegebenen Methoden nicht entdecken. Um es darin aufzufinden, versetzt man seine Lösung mit Schwefelwasserstoff; man erhält hierdurch einen Niederschlag von Schwefelquecksilber, in Lösung aber freie Blausäure. — Festes Cyanquecksilber wird am leichtesten erkannt, wenn man es in einer Glasröhre erhitzt, vergl. 3.

9) In den Ferro- und Ferrid-Cyanmetallen mit alkalischer Basis lässt sich die Gegenwart dieser zusammengesetzten Radicale bei den ersteren durch *Eisenoxyd-* oder *Kupferlösung*, bei den letzteren durch *Eisenoxydullösung* leicht nachweisen. Durch Destillation mit Schwefelsäure erhält man daraus Blausäure im freien Zustande. Die unlöslichen Ferrocyan- und Ferridcyan-Verbindungen werden durch Erhitzen mit einer Lösung von kohlensaurem oder kaustischem Natron zersetzt, es entsteht Ferrocyannatrium, und die Metalle scheiden sich als kohlensaure oder reine Oxyde ab.

## §. 147.

### e. Schwefelwasserstoffsäure (HS).

1) Der Schwefel ist ein fester, spröder, zerreiblicher, geschmackloser, in Wasser unlöslicher Körper. Er stellt bald gelbe oder bräunliche Krystalle oder so gefärbte krystallinische Massen, bald ein gelbes oder auch gelb- oder graulich-weisses Pulver dar. Bei mässigem Erhitzen schmilzt er, bei stärkerem verwandelt er sich in braungelben Dampf,

welcher sich in kalter Luft zu gelbem Pulver, an den Gefässwänden zu Tropfen verdichtet. An der Luft erhitzt, verbrennt er mit bläulicher Flamme zu schwefliger Säure, die sich durch ihren erstickenden Geruch sogleich zu erkennen giebt. Concentrirte Salpetersäure, Königswasser und eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure lösen den Schwefel bei mässigem Erhitzen allmälig, indem sie ihn zu Schwefelsäure oxydiren, kochende Natronlauge löst ihn zu einer gelben, Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron enthaltenden Flüssigkeit, in Ammon ist er unlöslich.

2) Der Schwefelwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses, brennbares, durch seinen Geruch nach faulen Eiern leicht erkennbares, in Wasser lösliches, Lackmus vorübergehend röthendes Gas.

3) Von den Schwefelmetallen sind nur die alkalischen und alkalisch erdigen in Wasser löslich. Dieselben werden, ebenso wie auch Schwefeleisen, Schwefelmangan und Schwefelzink, von verdünnten Mineralsäuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, welches an seinem Geruche und an seiner Wirkung auf Bleilösung (siehe 4.) leicht erkannt wird, zersetzt. War die Schwefelverbindung eine höhere, so scheidet sich gleichzeitig ein weisser Niederschlag von fein zertheiltem Schwefel aus, der sich durch sein Verhalten beim Erhitzen von anderen Niederschlägen leicht unterscheiden lässt. Die Schwefelmetalle der 5ten und 6ten Gruppe werden zum Theil von kochender concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, zum Theil nicht von Salzsäure, wohl aber von concentrirter kochender Salpetersäure gelöst. Die Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber widerstehen beiden Säuren, lösen sich aber leicht in Königswasser. Bei den Lösungen der Schwefelmetalle in Salpetersäure und Königswasser wird Schwefelsäure gebildet, und meistens ausserdem Schwefel, welcher an Farbe und Verhalten beim Erhitzen leicht erkannt wird, abgeschieden. Beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre liefern manche Schwefelmetalle — namentlich höher geschwefelte — einen Sublimat von Schwefel.

4) Kommt Schwefelwasserstoff in Lösung oder in Gasform mit *salpetersaurem Silberoxyd* oder *essigsaurem Bleioxyd* zusammen, so entstehen schwarze Niederschläge von Schwefelsilber oder Schwefelblei, siehe oben §. 111 und §. 113. Genügt daher der Geruch nicht zur Entdeckung des Schwefelwasserstoffs, so kann man sich durch diese Reagentien auf's Sicherste von seiner Anwesenheit überzeugen. Ist er in Gasform, so bringt man in die zu prüfende Luft ein mit Bleizuckerlösung und ein wenig Ammon befeuchtetes Papierstreifchen, welches die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs zu erkennen giebt, indem es sich mit einem braunschwarzen, glänzenden Häutchen von Schwefelblei bedeckt.

5) Werden Schwefelmetalle in der äusseren *Löthrohrflamme* erhitzt, *so verbrennt* der Schwefel darin mit blauer Flamme und unter Verbreitung *des bekannten* Geruches der schwefligen Säure. Erhitzt man sie in

einer an beiden Seiten offenen, schief gehaltenen Glasröhre, in deren oberen Theil man ein blaues Lackmuspapier geschoben hat, so wird dies durch die entweichende schweflige Säure geröthet.

6) Kocht man ein fein geriebenes Schwefelmetall in einem Porzellanschälchen mit Kalilauge und erhitzt bis zum anfangenden Schmelzen des Kalihydrats, oder schmilzt man die Probe mit Kalihydrat im Platinlöffel, löst dann in wenig Wasser auf, bringt ein Stückchen blankes Silber (eine glatt gescheuerte Münze) hinein und erwärmt, so wird diese (durch Schwefelsilber) braunschwarz. Das Silber kann man durch Reiben mit Leder und gebranntem Kalk wieder blank machen (v. Kobell).

## §. 148.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Von den Säuren der ersten Gruppe werden die meisten durch salpetersaures Silberoxyd ebenfalls gefällt. Diese Niederschläge können jedoch mit den Silberverbindungen, welche die Säuren der zweiten Gruppe bilden, nicht verwechselt werden, da jene in verdünnter Salpetersäure löslich, diese darin unlöslich sind. Die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffs verhindert die Prüfung auf die anderen Säuren der zweiten Gruppe mehr oder weniger; es muss daher jener, im Falle er zugegen ist, erst entfernt werden, bevor man die Prüfung auf die übrigen Säuren vornehmen kann. Es geschieht diese Entfernung, wenn die Hydrothionsäure in freiem Zustande zugegen ist, durch blosses Aufkochen, wenn sie an ein Alkali gebunden ist, durch Zusatz eines Metallsalzes, welches die anderen Säuren nicht oder nicht aus saurer Lösung fällt. — Jod- und Cyan-Wasserstoffsäure können, auch bei Anwesenheit der Chlor- und Brom-Wasserstoffsäure, durch die ebenso empfindlichen als charakteristischen Reactionen mit Amylum und Eisenoxyduloxydlösung erkannt werden. — Die Erkennung des Chlors und Broms aber ist bei Anwesenheit von Jod und Cyan mehr oder minder schwierig. Es müssen daher diese letzteren, wenn sie zugegen sind, abgeschieden werden, bevor man auf Chlor und Brom prüfen kann. Die Abscheidung des Cyans gelingt leicht, wenn man die gesammten Silberverbindungen glüht. Cyansilber wird zersetzt, Chlor-, Brom- und Jodsilber erleiden keine Zerlegung. Schmilzt man daher den geglühten Rückstand mit kohlensaurem Natronkali und kocht mit Wasser aus, so erhält man Chlor-, Brom- und Jod-Alkalimetall in Lösung. Das Jod kann vom Brom und Chlor durch Behandlung der Silberverbindungen mit Ammon, genauer durch Fällung als Kupferjodür geschieden werden. Von Brom allein scheidet man es am genauesten durch Palladiumchlorür, welches nur das Jod fällt; von Chlor scheidet man dagegen das Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul. — Brommetall entdeckt man neben Chlormetall mittelst Chlorwasser und Aether. Diese Reaction gestattet jedoch nur dann einen sicheren Schluss auf Brom, wenn kein Jod zugegen ist. Chlormetall entdeckt man neben Brommetall durch die Reaction mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Dritte Gruppe der unorganischen Säuren.

Säuren, welche weder von Baryt-, noch von Silbersalzen gefällt werden: Salpetersäure, Chlorsäure.

§. 149.

a. Salpetersäure ($NO_5$).

1) Die wasserfreie Salpetersäure krystallisirt in sechsseitigen Prismen. Sie schmilzt bei 29,5° und kocht ungefähr bei 45° C. (Deville, Compt. rend. XXVIII, 257). Ihr Hydrat ist eine farblose, wenn es salpetrige Säure enthält, rothe, sehr ätzende, organische Substanzen rasch zerstörende, stickstoffhaltige Materien hochgelb färbende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

2) Die neutralen Salze der Salpetersäure sind sämmtlich in Wasser löslich; in Wasser unlöslich sind nur einige basische salpetersaure Verbindungen. In starker Glühhitze werden alle salpetersauren Salze zersetzt. Die mit alkalischer Basis liefern Sauerstoffgas und Stickgas, die anderen Sauerstoff und salpetrige oder Unter-Salpetersäure.

3) Wirft man ein salpetersaures Salz auf *glühende Kohlen* oder bringt man Kohle oder einen organischen Körper, z. B. Papier, zu einem schmelzenden salpetersauren Salz, so entsteht eine Verpuffung, das heisst die Kohle verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure mit lebhaftem Funkensprühen.

4) Mischt man ein salpetersaures Salz mit gepulvertem *Cyankalium* und erhitzt das Gemenge auf Platinblech, so entsteht eine lebhafte, mit deutlicher Feuererscheinung und Knall verbundene Verpuffung. Diese Reaction lässt selbst sehr kleine Mengen salpetersaurer Salze erkennen.

5) Versetzt man die Auflösung eines salpetersauren Salzes mit dem vierten Theil concentrirter Schwefelsäure und wirft, wenn die Mischung erkaltet ist, einen Krystall von *schwefelsaurem Eisenoxydul* hinein, so färbt sich die Flüssigkeit, welche den Krystall zunächst umgiebt, dunkelbraun. Die Färbung verschwindet meistens schon beim Umschütteln, immer aber bei dem Erhitzen. — Die Salpetersäure wird nämlich von dem Eisenoxydul zersetzt, drei Fünftheile ihres Sauerstoffs treten zu dem Oxydul und verwandeln einen Theil desselben in Oxyd, das übrig bleibende Stickstoffoxyd vereinigt sich mit dem noch nicht höher oxydirten Eisenoxydulsalz zu einer eigenthümlichen Verbindung, welche sich in Wasser mit braunschwarzer Farbe löst.

6) Fügt man zur Auflösung eines salpetersauren Salzes etwas Schwefelsäure und so viel *schwefelsaure Indigolösung*, dass die Flüssigkeit schwach hellblau erscheint, und erhitzt die Mischung zum Kochen, so verschwindet die blaue Farbe, indem sich der Indigo auf Kosten des Sauerstoffs der durch die Schwefelsäure frei gemachten Salpetersäure oxydirt; die Flüssigkeit wird schwach gelblich oder farblos. Einige andere Substan-

en, namentlich freies Chlor, bewirken ebenfalls Entfärbung, worauf man besondere Rücksicht zu nehmen hat.

7) Mengt man ein salpetersaures Salz mit *Kupferfeile* und erwärmt das Gemenge in einem Proberöhrchen mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Luft in dem Röhrchen gelbroth, indem sich das bei der Oxydation des Kupfers durch die Salpetersäure frei werdende Stickstoffoxydgas mit dem Sauerstoff der Atmosphäre zu salpetriger Säure vereinigt. Die Färbung ist am deutlichsten wahrnehmbar, wenn man der Länge nach durch das Röhrchen sieht.

## §. 150.

### b. Chlorsäure ($ClO_5$).

1) Die Chlorsäure ist in ihrer möglichst concentrirten Lösung eine gelbe, ölartige Flüssigkeit von einem dem der Salpetersäure ähnlichen Geruche. Sie röthet Lackmus und bleicht es sodann. Im verdünnten Zustande ist sie farb- und geruchlos.

2) Die chlorsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich. Beim Glühen derselben entweicht ihr gesammter Sauerstoff, Chlormetalle bleiben zurück.

3) Mit *Kohle* oder einem organischen Körper erhitzt, verpuffen die chlorsauren Salze und zwar mit weit grösserer Heftigkeit als die salpetersauren.

4) Mengt man ein chlorsaures Salz mit *Cyankalium* und erhitzt das Gemenge auf Platinblech, so entsteht eine auch bei sehr kleinen Mengen mit starkem Knall und Feuererscheinung verbundene Verpuffung. Man mache den Versuch nur mit ganz kleinen Mengen.

5) Freie Chlorsäure oxydirt und entfärbt den *Indigo* gerade wie Salpetersäure; mischt man daher die Lösung eines chlorsauren Salzes mit Schwefelsäure und Indigolösung, so treten die bei der Salpetersäure angeführten Erscheinungen ein.

6) Färbt man die Lösung eines chlorsauren Salzes mit etwas schwefelsaurer *Indigolösung* hellblau, fügt ein wenig verdünnte Schwefelsäure zu und tropft alsdann vorsichtig eine Auflösung von schwefligsaurem Natron ein, so verschwindet die Farbe des Indigo's sogleich. — Die Ursache dieser eben so empfindlichen als charakteristischen Reaction ist die, dass die schweflige Säure der Chlorsäure allen Sauerstoff entzieht und somit das Chlor in Freiheit setzt, welches alsdann den Indigo entfärbt.

7) Erwärmt man chlorsaure Salze mit *Salzsäure*, so setzen sich, am schnellsten beim Erwärmen, die Bestandtheile beider Säuren um, es bildet sich Wasser, Chlor und zweifach chlorsaure chlorige Säure ($2\,ClO_5, ClO_3$). Das Proberöhrchen, in dem man den Versuch vornimmt, füllt sich dabei mit grüngelbem Gas von sehr unangenehmem, chlorähnlichem Geruch, die Salzsäure färbt sich grüngelb.

8) Wird ein chlorsaures Salz mit *concentrirter Schwefelsäure* über-

gossen, so werden zwei Drittel des Metalloxyds in schwefelsaures, ein Drittel in überchlorsaures Salz verwandelt; chlorsaure chlorige Säure wird frei und färbt die Schwefelsäure hochgelb. Ausserdem giebt sie sich auch durch ihren Geruch und die grünliche Farbe des Gases zu erkennen $[3(KO, ClO_5) + 4SO_3 = 2(KO, 2SO_3) + KO, ClO_7 + (ClO_3, ClO_4)]$. Bei diesem Versuch muss Erwärmung vermieden und mit kleinen Mengen operirt werden, sonst erfolgt die Zersetzung leicht mit solcher Heftigkeit, dass eine Explosion entsteht.

---

§. 151.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Von den Reactionen, welche zur Erkennung der Salpetersäure angegeben worden sind, geben die mit Eisenvitriol und Schwefelsäure und die mit Kupferfeile und Schwefelsäure die sichersten Resultate; denn Verpuffung mit Kohle, Detonation mit Cyankalium, Entfärbung der Indigolösung erfolgt ja, wie angegeben worden, auch bei Anwesenheit von chlorsauren Verbindungen. Es haben diese letzteren Reactionen daher nur dann Werth, wenn keine Chlorsäure zugegen ist. Von der Gegenwart oder Abwesenheit der Chlorsäure überzeugt man sich am sichersten, wenn man die Probe glüht und ihre Lösung alsdann mit salpetersaurem Silberoxyd prüft.

War ein chlorsaures Salz zugegen gewesen, so ist es beim Glühen zu Chlormetall geworden und man erhält jetzt einen Niederschlag von Chlorsilber. Diese Prüfung ist jedoch nur dann so einfach, wenn gleichzeitig kein Chlormetall zugegen ist. Findet dieses statt, so muss salpetersaures Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, zugesetzt und erst, nachdem dieser abfiltrirt ist, abgedampft und geglüht werden. — In der Regel ist es nicht nothwendig, diesen umständlichen Weg einzuschlagen, indem schon die Reactionen mit concentrirter Schwefelsäure, so wie mit Indigo und schwefliger Säure die Gegenwart der Chlorsäure mit völliger Sicherheit darthun lassen.

## II. Organische Säuren.

### Erste Gruppe.

Säuren, welche unter irgend einer Bedingung durch Chlorcalcium gefällt werden: Oxalsäure, Weinsteinsäure, (Traubensäure), Citronensäure, Aepfelsäure.

§. 152.

a. Oxalsäure.

*Ihre Reactionen* sind schon oben §. 137 angegeben worden.

b. Weinsteinsäure ($C_4 H_2 O_5 = \overline{T}$).

1) Das Weinsteinsäurehydrat ($C_4 H_2 O_5, HO$) stellt farblose, luftbeständige, angenehm sauer schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle dar. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst und verkohlt dann unter Verbreitung eines ganz eigenthümlichen, höchst charakteristischen Geruches, welcher dem des gebrannten Zuckers ähnlich ist.

2) Von den weinsteinsauren Salzen lösen sich die mit alkalischer Basis, sowie die, welche Metalloxyde der dritten und vierten Gruppe enthalten, in Wasser. Alle in Wasser nicht löslichen Salze werden von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure aufgenommen. Beim Glühen werden die weinsteinsauren Salze unter Abscheidung von Kohle zerlegt und verbreiten dabei denselben Geruch wie die freie Säure.

3) Setzt man zu einer Auflösung von Weinsteinsäure oder zu der eines weinsteinsauren Salzes *Eisenoxyd-*, *Manganoxydul-* oder *Thonerde-*Lösung und dann Ammon oder Kali, so tritt keine Fällung von Eisenoxyd, Manganoxydul oder Thonerde ein, da die gebildeten weinsteinsauren Doppelsalze von Alkalien keine Zersetzung erleiden. Auch die Fällung mehrerer anderer Oxyde durch Alkalien wird von Weinsteinsäure verhindert.

4) Freie Weinsteinsäure giebt, mit einem *Kalisalz*, am besten mit essigsaurem Kali, vermischt, einen schwer löslichen Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali. Dasselbe findet statt, wenn man zu einem neutralen weinsteinsauren Salz essigsaures Kali und freie Essigsäure setzt. Das saure weinsteinsaure Kali löst sich leicht in Alkalien und Mineralsäuren; Weinsteinsäure und Essigsäure befördern seine Löslichkeit in Wasser nicht. Die Abscheidung des Weinsteinniederschlages wird durch Umschütteln oder Reiben der Gefässwände ausserordentlich befördert.

5) *Chlorcalcium* fällt aus der Lösung neutraler weinsteinsaurer Salze weinsteinsauren Kalk ($CaO, \overline{T}$) als weissen Niederschlag. Bei Gegenwart von Ammonsalzen entsteht er erst nach einiger (oft erst nach längerer) Zeit; Schütteln oder Reiben der Gefässwände beschleunigt seine Abscheidung. Der Niederschlag löst sich in kalter Kali- oder Natronlauge zur klaren Flüssigkeit auf. Wird dieselbe aber gekocht, so scheidet sich der gelöste weinsteinsaure Kalk in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages aus. Beim Erkalten wird die Lösung wieder klar.

6) *Kalkwasser* erzeugt in den Lösungen neutraler weinsteinsaurer Salze, oder auch in der Lösung freier Weinsteinsäure, wenn es bis zur alkalischen Reaction zugesetzt wird, weisse Niederschläge, welche sowohl von Weinsteinsäure, als auch von Salmiaklösung, leicht und schnell aufgenommen werden. Aus diesen Lösungen scheidet sich der weinsteinsaure Kalk nach mehreren Stunden wieder in Form kleiner Krystalle an den Wänden des Gefässes ab.

7) Gypslösung erzeugt in einer Auflösung von Weinsteinsäure keinen

Niederschlag, in der eines neutralen weinsteinsauren Salzes nach längerer Zeit einen geringen.

8) Erhitzt man Weinsteinsäurehydrat oder ein weinsteinsaures Salz mit Schwefelsäurehydrat, so tritt fast gleichzeitig mit der Gasentwicklung Bräunung der Schwefelsäure ein.

§. 153.

c. Citronensäure ($C_4H_2O_4 = \overline{Ci}$).

1) Die krystallisirte Citronensäure, wie sie durch Abkühlung ihrer Lösung erhalten wird, hat die Formel: $3\,\overline{Ci}, 4\,HO$. Sie krystallisirt in farb- und geruchlosen, angenehm und stark sauer schmeckenden, wasserhellen Krystallen, verändert sich nicht an der Luft, löst sich mit Leichtigkeit in Wasser und Weingeist. Beim Erhitzen schmilzt sie und verkohlt dann unter Ausstossung stechender, saurer Dämpfe, deren Geruch von dem der verkohlenden Weinsteinsäure leicht zu unterscheiden ist.

2) Die citronensauren Salze mit alkalischer Basis sind sowohl im neutralen, als auch im sauren Zustande in Wasser leicht löslich, eben so die Verbindungen der Citronensäure mit den Metalloxyden, welche schwache Basen sind, z. B. mit Eisenoxyd. Die citronensauren Salze verhindern, eben so und aus demselben Grunde wie die weinsteinsauren, die Fällung des Eisenoxyds, Manganoxyduls, der Thonerde u. s. w. durch Alkalien.

3) *Chlorcalcium* bewirkt in der Lösung der Citronensäure weder so, noch beim Kochen, einen Niederschlag. Sättigt man aber die freie Säure mit Kali oder Natron, so entsteht sogleich ein Niederschlag von neutralem citronensaurem Kalk ($CaO, \overline{Ci}$), der in Kali unlöslich ist, von Salmiaklösung aber leicht aufgenommen wird. Wird diese Salmiak enthaltende Lösung gekocht, so scheidet sich citronensaurer Kalk von derselben Zusammensetzung als weisser, krystallinischer Niederschlag ab. — Sättigt man eine mit Chlorcalcium vermischte Citronensäurelösung mit Ammon, so entsteht in der Kälte erst nach vielstündigem Stehen ein Niederschlag. Kocht man aber die klare Flüssigkeit, so scheidet sich plötzlich citronensaurer Kalk mit den eben angeführten Eigenschaften ab.

4) *Kalkwasser* bewirkt in der Lösung der Citronensäure oder eines citronensauren Salzes in der Kälte keinen Niederschlag. Erhitzt man aber die Lösung mit einem ziemlichen Ueberschuss von heiss bereitetem Kalkwasser zum Kochen, so entsteht ein weisser Niederschlag von citronensaurem Kalk, der beim Erkalten wieder grösstentheils verschwindet.

5) Setzt man zu einer Lösung von Citronensäure *essigsaures Bleioxyd* im Ueberschuss, so entsteht ein weisser Niederschlag von citronensaurem Bleioxyd ($PbO, \overline{Ci}$), der sich in Ammon sehr schwer, in citronensaurem Ammon aber leicht löst. Setzt man zu Bleizuckerlösung Citronensäure im Ueberschuss, so entsteht ebenfalls ein Niederschlag von *citronensaurem* Bleioxyd, der sich mit Leichtigkeit löst, wenn Ammon

zugefügt wird. Diese Lösung erfolgt, dem eben angeführten Verhalten des citronensauren Bleioxydes gemäss, also nicht durch das Ammon, sondern durch das sich bildende citronensaure Ammon.

6) Erhitzt man Citronensäure oder eins ihrer Salze mit concentrirter Schwefelsäure, so entweicht am Anfange Kohlenoxydgas und Kohlensäure ohne gleichzeitige Schwärzung der Schwefelsäure; nach längerem Kochen jedoch wird die Lösung dunkel und es entweicht schweflige Säure.

## §. 154.

### d. Aepfelsäure ($C_4H_2O_4 = \overline{M}$).

1) Das Aepfelsäurehydrat ($\overline{M}$, HO) krystallisirt schwierig in krystallinischen Krusten, welche an der Luft zerfliessen und von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen werden. — Beim Erhitzen auf 200$^0$ zerfällt es in Maleinsäure ($C_4HO_3$) und in Fumarsäure ($C_4HO_3$), welche letztere bei weiterem Erhitzen auch noch in die erstere übergeht. Dieses Verhalten ist höchst charakteristisch. Nimmt man den Versuch in einem Löffelchen vor, so entwickeln sich unter Aufschäumen stechend saure Dämpfe von Maleinsäure; nimmt man ihn in einem Röhrchen vor, so verdichten sie sich im kälteren Theile zu Krystallen.

2) Die Aepfelsäure bildet mit den meisten Basen in Wasser lösliche Salze. Das saure äpfelsaure Kali ist in Wasser nicht schwer löslich. Die Aepfelsäure verhindert, wie die Weinsteinsäure, die Fällung des Eisenoxyds u. s. w. durch Alkalien.

3) *Chlorcalcium* bewirkt in der Lösung der freien Aepfelsäure keinen Niederschlag. Auch nach dem Sättigen mit Ammon oder Natron entsteht kein solcher. Kocht man aber, so scheidet er sich, wenn die Lösung concentrirt ist, aus. Löst man den niedergefallenen äpfelsauren Kalk in ganz wenig Salzsäure, setzt Ammon zu und kocht, so scheidet er sich wieder aus; löst man ihn aber in etwas mehr Salzsäure, so scheidet er sich, nach Zusatz von überschüssigem Ammon, auch hei längerem Kochen nicht aus. Alkohol fällt ihn aus einer solchen Lösung sogleich.

4) *Kalkwasser* schlägt weder die freie, noch die gebundene Aepfelsäure nieder.

5) *Essigsaures Bleioxyd* fällt aus der Lösung der Aepfelsäure und der äpfelsauren Salze äpfelsaures Bleioxyd (PbO, $\overline{M}$) als weissen Niederschlag. Die Fällung ist am vollständigsten, wenn man die Flüssigkeit durch Ammon neutral macht, indem der Niederschlag in freier Aepfelsäure und Essigsäure, wie auch in Ammon, löslich ist. Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, zum Kochen, so schmilzt derselbe und gleicht alsdann unter Wasser geschmolzenem Harz. Diese Reaction ist nur dann deutlich, wenn man das äpfelsaure Bleioxyd ziemlich rein hat, ist es mit anderen Bleisalzen gemengt, setzt man z. B. Ammon zu, bis die Flüssigkeit alkalisch ist, so tritt sie nicht oder nur unvollkommen ein.

6) Wird Aepfelsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich anfangs Kohlensäure und Kohlenoxydgas, dann wird die Flüssigkeit braun und schwarz, unter Entwicklung von schwefliger Säure.

---

## §. 155.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Von den abgehandelten organischen Säuren ist die Oxalsäure durch die Unlöslichkeit ihres Kalksalzes in Salmiaklösung oder freier Essigsäure, sowie dadurch, dass ihre Lösung durch Gypssolution sogleich gefällt wird, auf's Beste charakterisirt. Die Weinsäure zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit ihres sauren Kalisalzes, die Löslichkeit ihres Kalksalzes in kalter Natron- und Kalilauge und den Geruch aus, den sie und ihre Salze beim Erhitzen verbreiten. Die Citronensäure wird am besten durch ihr Verhalten zu Kalkwasser oder zu Chlorcalcium und Ammon bei Gegenwart von Salmiak erkannt. Die Aepfelsäure wäre durch das Verhalten ihres Bleisalzes beim Erhitzen unter Wasser ganz gut gekennzeichnet, hätte diese Reaction grössere Empfindlichkeit und würde sie nicht so leicht durch die Anwesenheit anderer Säuren verhindert. Das sicherste Mittel, die Aepfelsäure zu erkennen, ist, sie durch Erhitzen in einer Glasröhre in Maleinsäure zu verwandeln, doch ist es hierzu erforderlich, reines Säurehydrat zu haben. — Ist von den vier besprochenen Säuren nur eine in Lösung, so kann sie mit Kalkwasser leicht gefunden werden, denn Aepfelsäure wird gar nicht, Citronensäure erst beim Kochen, Weinsäure und Oxalsäure schon in der Kälte gefällt; der durch Weinsäure erzeugte Niederschlag löst sich bei Zusatz von Salmiak, der oxalsaure Kalk dagegen nicht. — Sind die vier Säuren zusammen in Lösung, so fällt man erst durch Chlorcalcium und Ammon bei Gegenwart von Salmiak Oxalsäure und Weinsteinsäure (der weinsteinsaure Kalk fällt unter diesen Verhältnissen erst nach längerer Zeit vollständig nieder, er lässt sich von oxalsaurem durch Behandlung mit Natronlauge trennen), sodann durch Kochen den citronensauren Kalk, endlich durch Weingeist den äpfelsauren. (Der durch Weingeist entstandene Kalkniederschlag kann niemals ohne Weiteres als äpfelsaurer Kalk betrachtet werden, denn auch schwefelsaurer Kalk und andere Kalksalze werden unter denselben Verhältnissen von Weingeist gefällt. Will man sich gegen Irrthum sicher stellen, so muss aus dem Kalksalz das Säurehydrat dargestellt werden. Man vollbringt dies, indem man den Kalkniederschlag in Essigsäure löst, Weingeist zufügt und, wenn nöthig, filtrirt. Das Filtrat fällt man mit essigsaurem Bleioxyd, neutralisirt mit Ammon, wäscht den Niederschlag aus, rührt ihn in Wasser, zerlegt durch Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat zur Trockne.)

§. 156.

*Anhang*: Traubensäure ($C_4H_2O_5 = \overline{R}$).

Die krystallisirte Traubensäure ist $\overline{R}$, HO + aq. Das Krystall-
asser entweicht an der Luft langsam, bei 100° rasch (Unterschied von
einsteinsäure). Zu Lösungsmitteln verhält sich die Traubensäure wie
e Weinsäure. — Die traubensauren Salze zeigen ebenfalls ein dem der
einsteinsauren sehr ähnliches Verhalten. In Wassergehalt, Form und
öslichkeit weichen jedoch manche von den entsprechenden weinstein-
uren Salzen ab. *Chlorcalcium* fällt aus den Lösungen der freien Säure
ie ihrer Salze traubensauren Kalk (CaO, $\overline{R}$) als weisses Pulver.
er Niederschlag ist in Salmiak unlöslich, in Kali- und Natronlauge
slich, beim Kochen niederfallend (Unterschied von Oxalsäure). *Kalk-
asser* im Ueberschuss erzeugt sogleich einen weissen Niederschlag, der
ch nicht in Salmiak löst (Unterschied von Weinsteinsäure). — *Gyps-
sung* bringt in einer Auflösung von Traubensäure sogleich keinen Nie-
erschlag hervor (Unterschied von Oxalsäure), nach 10 bis 15 Minuten
heidet sich jedoch traubensaurer Kalk aus (Unterschied von Weinstein-
ure); in Auflösungen neutraler Salze entsteht der Niederschlag sogleich.
- Zu *Kalisalzen* verhält sich die Traubensäure wie die Weinsteinsäure.

## Zweite Gruppe der organischen Säuren.

iuren, welche von Chlorcalcium unter keiner Bedingung, von Eisenchlorid aber aus neutraler Lösung gefällt werden: Bernsteinsäure, Benzoësäure.

§. 157.

a. Bernsteinsäure ($C_4H_2O_3 = \overline{S}$).

1) Das Bernsteinsäurehydrat krystallisirt in farb- und geruchlosen,
ittrigen oder auch prismatischen, in Wasser, Weingeist und Aether
cht löslichen Krystallen, welche von schwach saurem Geschmacke und
ne Rückstand flüchtig sind. Die officinelle, nach brenzlichem Oel rie-
ende Säure hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand.

2) Die bernsteinsauren Salze, mit Ausnahme des bernsteinsauren
nmons, werden beim Glühen zersetzt; die mit alkalischer oder alkalisch
liger Base gehen dabei in kohlensaure Verbindungen über. Von den
rnsteinsauren Salzen sind die meisten in Wasser löslich.

3) *Eisenchlorid* bewirkt in einer Auflösung von neutralem bernstein-
urem Alkali einen bräunlich blassrothen, voluminösen Niederschlag von
rnsteinsaurem Eisenoxyd ($Fe_2O_3$, $\overline{S}_2$). Derselbe löst sich leicht
Säuren, von Ammon wird er zersetzt, indem sich ein sehr basisches
rnsteinsaures *Eisenoxyd* von minder voluminöser Beschaffenheit ab-

scheidet, während der grösste Theil der Bernsteinsäure als bernsteinsaures Ammon gelöst wird.

4) *Essigsaures Bleioxyd* erzeugt mit Bernsteinsäure einen weissen, in überschüssiger Bernsteinsäure, in Bleizuckerlösung, in Salpetersäure und, wenngleich weniger leicht, in Essigsäure löslichen Niederschlag von neutralem bernsteinsaurem Bleioxyd ($PbO, \bar{S}$), welcher beim Behandeln mit Ammon in ein basisches Salz ($3 PbO, \bar{S}$) übergeht.

5) Versetzt man eine Mischung von *Weingeist*, *Ammon* und *Chlorbaryumlösung* mit freier oder gebundener Bernsteinsäure, so entsteht ein weisser Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt ($BaO, \bar{S}$).

6) *Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *salpetersaures Silberoxyd* schlagen die bernsteinsauren Salze ebenfalls nieder; die Niederschläge haben jedoch nichts Charakteristisches.

## §. 158.

### b. Benzoësäure ($C_{14} H_5 O_3 = Bz O$).

1) Das Benzoësäurehydrat stellt im reinen Zustande weisse Blättchen oder Nadeln, oder auch nur ein krystallinisches Pulver dar. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen vollständig, seine Dämpfe erzeugen ein ganz eigenthümliches Kratzen im Schlunde und reizen zum Husten. Das gewöhnliche officinelle Benzoësäurehydrat riecht nach dem Benzoëharz und hinterlässt beim Erhitzen einen geringen kohligen Rückstand. Das Benzoësäurehydrat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, von heissem Wasser und von Alkohol wird es ziemlich leicht aufgenommen.

2) Die benzoësauren Salze sind meistens in Wasser löslich, unlöslich sind nur diejenigen, welche schwache Basen, z. B. Eisenoxyd, enthalten. Die löslichen haben einen eigenthümlichen, reizenden Geschmack. Setzt man zu ihren wässrigen Lösungen eine starke *Säure*, so wird die Benzoësäure ausgetrieben und scheidet sich als Hydrat in Gestalt eines blendend weissen, schwer löslichen Pulvers ab. Auf gleiche Weise wird die Benzoësäure aus ihren unlöslichen Salzen abgeschieden, wenn man diesen stärkere Säuren zusetzt, welche mit den Basen, an die die Benzoësäure gebunden war, lösliche Salze bilden.

3) Zu *Eisenchlorid* verhält sich die Benzoësäure wie die Bernsteinsäure. Das benzoësaure Eisenoxyd ($Fe_2 O_3, 3 Bz O$) ist jedoch weit heller und mehr gelb, als das bernsteinsaure. Von Ammon wird es wie dieses zersetzt.

4) *Essigsaures Bleioxyd* schlägt freie Benzoësäure und benzoësaures Ammon nicht, oder wenigstens nicht sogleich, benzoësaure Salze mit fixer alkalischer Basis aber flockig weiss nieder.

5) Bringt man zu einer Mischung von Weingeist, Ammon und Chlorbaryumlösung freie oder an ein Alkali gebundene Benzoësäure, so entsteht kein Niederschlag.

§. 159.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Die Bernstein- und Benzoësäure sind durch ihr Verhalten zu Eisenchlorid und ihre Flüchtigkeit von allen anderen Säuren verschieden. Von einander unterscheiden sie sich durch die Farbe ihrer Eisenoxydsalze, hauptsächlich aber, dadurch, dass die Bernsteinsäure in Wasser leicht, die Benzoësäure dagegen schwer löslich ist, sowie auch durch ihr Verhalten zu Chlorbaryum und Alkohol. Die Bernsteinsäure ist meistens nicht vollkommen rein, daher sich ihre Anwesenheit oft durch den Geruch nach Bernsteinöl verräth.

Ein Erkennen beider Säuren neben einander wird, falls noch andere Säuren zugegen sind, bewerkstelligt, indem man mit Eisenchlorid fällt, den Niederschlag mit Ammon erwärmt, filtrirt, die Lösung einengt und theils mit Salzsäure, theils mit Chlorbaryum und Alkohol versetzt.

Die Bernstein- und Benzoësäure verhindern die Ausfällung des Eisenoxyds, der Thonerde etc. durch Alkalien nicht.

Dritte Gruppe der organischen Säuren.

Säuren, welche weder von Chlorcalcium noch von Eisenchlorid gefällt werden: Essigsäure, Ameisensäure.

§. 160.

a. Essigsäure ($C_4H_3O_3 = \overline{A}$).

1) Das Hydrat der Essigsäure stellt durchsichtige, blättrige Krystalle dar, welche bei + 17° C. zu einer farblosen, eigenthümlich durchdringend riechenden, höchst sauer schmeckenden Flüssigkeit schmelzen. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen vollständig in stechend riechenden, entzündbaren, mit blauer Flamme brennenden Dämpfen. Mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Solche Mischungen sind es, die man schlechthin Essigsäure nennt. Das Essigsäurehydrat löst sich auch in Weingeist.

2) Die essigsauren Salze werden beim Glühen zerlegt. Unter den Zersetzungsproducten findet sich meistens Essigsäurehydrat, fast immer Aceton ($C_3H_3O$). Die mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis verwandeln sich dabei in kohlensaure Salze. Von denen mit metallischer Basis lassen manche Metall, andere Oxyd zurück. Die Rückstände sind meist kohlehaltig. Fast alle essigsauren Salze werden von Wasser und Weingeist aufgenommen; die meisten sind in Wasser leicht löslich, schwer löslich sind nur einige wenige.

3) Setzt man zu Essigsäure *Eisenchlorid* und sättigt die Säure mit Ammon, oder mischt man ein neutrales essigsaures Salz mit Eisenchlorid, so nimmt die Flüssigkeit von dem entstandenen essigsauren Eisenoxyd eine *tief dunkelrothe* Färbung an. Beim Kochen wird sie, wenn

überschüssiges essigsaures Salz vorhanden ist, farblos, indem sich alles Eisenoxyd als überbasisch essigsaures Salz in Gestalt braungelber Flocken niederschlägt, — Ammon fällt daraus alles Eisenoxyd als Hydrat.

4) Neutrale essigsaure Salze, nicht aber freie Essigsäure, geben mit *salpetersaurem Silberoxyd* weisse, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, krystallinische Niederschläge von essigsaurem Silberoxyd ($Ag\,O, \overline{A}$). In heissem Wasser lösen sich dieselben leichter, beim Erkalten der Lösung scheiden sie sich in Gestalt sehr feiner Krystalle aus. Ammon nimmt sie leicht auf, freie Essigsäure vermehrt die Löslichkeit in Wasser nicht.

5) *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in Essigsäure, leichter noch in essigsauren Salzen, in Wasser und Essigsäure in der Kälte schwer lösliche, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht lösliche, weisse, schuppig krystallinische Niederschläge von essigsaurem Quecksilberoxydul ($Hg_2O, \overline{A}$). Beim Erhitzen mit Wasser werden sie gelöst, beim Erkalten scheiden sie sich wieder in Form kleiner Krystalle aus. Das essigsaure Quecksilberoxydul wird jedoch dabei theilweise zersetzt, Quecksilber scheidet sich metallisch aus und ertheilt dem Niederschlag eine graue Färbung. Kocht man anstatt mit Wasser mit verdünnter Essigsäure, so ist die Menge des sich abscheidenden metallischen Quecksilbers höchst gering.

6) Erwärmt man essigsaure Salze mit *Schwefelsäure*, so entwickelt sich Essigsäurehydrat, welches an seinem stechenden Geruche zu erkennen ist. Erhitzt man die Salze aber mit einem Gemenge von etwa gleichen Raumtheilen concentrirter *Schwefelsäure* und *Alkohol*, so entwickelt sich Essigäther ($C_4H_5O, \overline{A} = Ae\,O, \overline{A}$), dessen höchst charakteristischer lieblicher Geruch, der besonders beim Umschütteln der schon etwas erkalteten Mischung hervortritt, kaum und jedenfalls weit weniger als der stechende Geruch der freien Säure eine Verwechslung zulässt.

7) Destillirt man essigsaure Salze mit verdünnter Schwefelsäure und digerirt das Destillat mit überschüssigem Bleioxyd, so löst sich ein Theil desselben zu basisch essigsaurem Bleioxyd auf, welches sich an seiner alkalischen Reaction leicht erkennen lässt.

## §. 161.

### b. Ameisensäure ($C_2HO_3 = Fo\,O_3$).

1) Das Hydrat der Ameisensäure stellt eine farblose, wasserhelle, schwach rauchende Flüssigkeit dar von höchst durchdringendem, eigenthümlichem Geruche. Es krystallisirt unter $0^0$ in blättrigen, farblosen Krystallen. Mit Wasser und Weingeist ist es in allen Verhältnissen mischbar. Beim Erwärmen verflüchtigt es sich vollständig. Die Dämpfe lassen sich entzünden und brennen mit blauer Flamme.

2) Die ameisensauren Salze hinterlassen beim Glühen, wie die entsprechenden essigsauren Salze, entweder kohlensaure Verbindungen, *Oxyde oder Metalle*; gleichzeitig scheidet sich Kohle ab, Kohlenwasser-

stoff, Kohlensäure und Wasser entweichen. Alle Verbindungen der Ameisensäure mit Basen lösen sich in Wasser, Alkohol nimmt nur manche auf.

3) Zu *Eisenchlorid* verhält sich die Ameisensäure wie die Essigsäure.

4) *Salpetersaures Silberoxyd* schlägt freie Ameisensäure nicht, ameisensaure Alkalien nur in concentrirten Lösungen nieder. Der weisse, schwerlösliche, krystallinische Niederschlag von ameisensaurem Silberoxyd ($AgO$, $FoO_3$) wird sehr bald dunkler, indem sich metallisches Silber ausscheidet. Nach längerem Stehen erfolgt die Reduction schon in der Kälte vollständig, erhitzt man aber die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, so tritt sie sogleich ein. Dieselbe Reduction des Silberoxyds erfolgt auch dann, wenn die Lösung des ameisensauren Salzes so verdünnt war, dass kein Niederschlag entstand, oder wenn man freie Ameisensäure hatte. Die Ameisensäure, welche man als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Wasser betrachten kann, entzieht nämlich dem Silberoxyd seinen Sauerstoff, es bildet sich Kohlensäure, welche entweicht, und Wasser; Metall wird abgeschieden.

5) *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in freier Ameisensäure keinen, in concentrirten Lösungen ameisensaurer Alkalien einen weissen, schwer löslichen Niederschlag von ameisensaurem Quecksilberoxydul ($Hg_2O$, $FoO_3$). Derselbe wird nach sehr kurzer Zeit von ausgeschiedenem Quecksilber grau, nach längerem Stehen tritt schon in der Kälte, sogleich aber beim Erhitzen, vollständige Reduction ein. Es bildet sich hierbei ebenfalls Kohlensäure und Wasser. Die Reduction erfolgt, wie bei dem Silberoxyd, auch dann, wenn die Flüssigkeit so verdünnt ist, dass das ameisensaure Quecksilberoxydul gelöst bleibt, oder wenn man freie Ameisensäure hat.

6) Erwärmt man Ameisensäure oder ein ameisensaures Alkali mit *Quecksilberchlorid* auf 60 — 70°, so erhält man einen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Bei der Kochhitze des Wassers wird zugleich Metall abgeschieden.

7) Wird Ameisensäure oder ein Salz derselben mit *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt, so zerlegt sie sich ohne Schwärzung der Flüssigkeit in Kohlenoxydgas, welches unter Aufbrausen entweicht und angezündet mit blauer Flamme brennt, und in Wasser. Die Schwefelsäure entzieht nämlich der Ameisensäure das zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser oder Oxyd und veranlasst so eine Umsetzung ihrer Elemente ($C_2HO_3 = 2\,CO + HO$). Erwärmt man ein ameisensaures Salz mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht Ameisensäure, welche an ihrem Geruche leicht erkannt wird; erwärmt man mit einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol, so entwickelt sich Ameisenäther, der durch seinen eigenthümlichen, an den des Aracks erinnernden Geruch ausgezeichnet ist.

---

## §. 162.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.* Die Essigsäure und Ameisensäure unterscheiden sich von den übrigen organischen Säuren dadurch leicht, dass sie mit Wasser überdestillirt werden können, mit Eisenoxyd lösliche neutrale Salze bilden, welche sich in Wasser mit blutrother Farbe lösen und beim Kochen zersetzt werden. Von einander unterscheiden sie sich durch den Geruch ihrer Hydrate und Aethylverbindungen, durch ihr Verhalten zu Silber- und Quecksilbersalzen, zu Bleioxyd, wie auch zu concentrirter Schwefelsäure. Eine Trennung der Essigsäure von der Ameisensäure gelingt, wenn man beide mit überschüssigem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd erwärmt. Die Ameisensäure reducirt die Oxyde, indem sie selbst zerlegt wird; die Essigsäure bleibt mit denselben verbunden in Lösung.

## Zweite Abtheilung.

---

# Systematischer Gang der qualitativen chemischen Analyse.

---

Ueber

# den Gang einer qualitativen Analyse

## im Allgemeinen

## und über

# den Plan der vorliegenden zweiten Abtheilung

## insbesondere.

---

Wenn man die Reagentien und das Verhalten der Körper zu denselben kennt, so ist man im Stande, sogleich zu entscheiden, ob irgend eine einfache Verbindung, deren physikalische Eigenschaften einen Schluss auf ihre Natur gestatten, das wirklich ist, wofür man sie hält. Einige einfache Reactionen lehren uns ja z. B., dass ein Körper, den wir für Kalkspath halten, in der That kohlensaurer Kalk, einer, den wir für Gyps halten, wirklich schwefelsaurer Kalk sei. Ebenso genügen diese Kenntnisse gewöhnlich, um zu ermitteln, ob in irgend einer zusammengesetzten Substanz ein gewisser Körper vorhanden oder nicht vorhanden ist, ob also z. B. ein weisses Pulver Quecksilberchlorür enthält oder nicht. Handelt es sich aber darum, die chemische Natur eines uns völlig unbekannten Körpers darzuthun, sollen alle Bestandtheile eines Gemenges oder einer chemischen Verbindung aufgefunden werden, will man den Beweis liefern, dass ausser den aufgefundenen Stoffen durchaus keine weiteren vorhanden sein können, ist demnach von einer vollständigen qualitativen Analyse die Rede, so muss sich zu der Kenntniss der Reagentien und zu der des Verhaltens der einzelnen Körper zu denselben nothwendig die eines bestimmten systematischen Verfahrens bei der Analyse gesellen; das heisst, wir müssen wissen, in welcher Reihenfolge wir Lösungsmittel, allgemeine und besondere Reagentien anzuwenden haben, um sowohl von der Abwesenheit aller nicht zugegenen Körper schnell überzeugt zu werden, als auch um die wirklich vorhandenen bald und sicher zu erkennen. — Fehlt uns die Kenntniss eines solchen systematischen Ganges, oder sagen wir uns, in der Hoffnung schneller zum Ziele zu kommen, bei *Untersuchungen* von jeder Methode los, so wird das Analy-

siren, wenigstens in der Hand des Anfängers, ein Herumrathen, und die erhaltenen Resultate sind nicht mehr Ergebnisse wissenschaftlicher Berechnung, sondern Sache des bald günstigen, bald ungünstigen Zufalls.

Eine bestimmte Methode muss demnach jeder Analyse zu Grunde liegen; es ist aber keineswegs nöthig, dass diese immer eine und dieselbe sei. Im Gegentheile, Uebung, Nachdenken und Betrachtung der Umstände führen uns in verschiedenen Fällen meist zu verschiedenen Methoden. Alle aber kommen darin überein, dass die vorhandenen oder vorauszusetzenden Stoffe erst in gewisse Gruppen getheilt und die in die verschiedenen Gruppen gehörenden Körper alsdann weiter unterschieden und zuletzt einzeln erkannt werden müssen. — Die Verschiedenheit der Methoden aber ist theils in der Reihenfolge, in welcher die Reagentien angewendet werden, theils in ihrer Auswahl begründet.

Um nun zu dem Standpunkte zu gelangen, selbstständige Methoden zur Analyse entwerfen zu können, muss man sich zuvor mit einem, durch die Erfahrung geprüften, allen irgend möglichen Fällen angepassten Gange ganz und gar vertraut machen, damit man in der Folge bei erlangter Uebung durch eigene Ueberlegung zu finden vermag, in welchen Fällen diese oder jene Modification der allgemeinen Methode etwa schneller oder leichter zum Ziele führe. —

Die Darlegung eines solchen allen Fällen angepassten, möglichst sicheren und einfachen, durch die Erfahrung erprobten und bewährten Ganges ist der Gegenstand des ersten Abschnittes dieser zweiten Abtheilung. —

Die Elemente und Verbindungen, welche darin umfasst werden, sind dieselben, welche in dem propädeutischen Theile aufgeführt worden sind (mit Ausnahme der daselbst nur anhangsweise abgehandelten).

Die Darstellungsweise ist eine zur praktischen Untersuchung unmittelbar anleitende, so zwar, dass jeder richtig Beobachtende den vorgezeichneten Weg nicht verfehlen kann, sondern — auf demselben fortschreitend — rasch und sicher zum Ziele gelangen muss.

Dieser erste Abschnitt zerfällt in folgende Unterabtheilungen:

1) Einleitende Prüfung,
2) Auflösung,
3) Eigentliche Untersuchung.

Diese letztere aber zerfällt wieder in die Untersuchung von Verbindungen, in welchen nur eine Basis und eine Säure vorausgesetzt wird, und in die von Gemengen oder Verbindungen, in welchen alle hier in Betracht kommenden Körper als gegenwärtig angenommen werden. In Bezug auf die letztere muss bemerkt werden, dass man, wenn die einleitende Prüfung nicht von der Abwesenheit bestimmter Körpergruppen die gewisseste Ueberzeugung gegeben hat, ohne Gefahr, einen oder mehrere Stoffe zu übersehen, keinen Paragraph, auf welchen in Folge der sich zeigenden Erscheinungen hingewiesen wird, übergehen darf. — Will man *eine Verbindung* oder ein Gemenge nicht auf alle Bestandtheile, sondern

nur auf gewisse Stoffe prüfen, so findet man leicht, welche Nummern alsdann in Betracht zu ziehen sind.

Da zur Aufstellung eines solchen systematischen Verfahrens Voraussicht aller möglichen Umstände nothwendig ist, so ergiebt sich von selbst, dass die in den Kreis unserer Betrachtung aufgenommenen Körper zwar in allen beliebigen Mischungen und Gemengen unter sich, aber frei von fremdartigen organischen Stoffen angenommen werden mussten, indem durch solche viele Reactionen verdeckt, andere mannichfach modificirt werden.

Wenngleich nun der allgemeine analytische Gang so eingerichtet ist, dass er mit sehr wenigen Ausnahmen auf alle möglichen Fälle passt, so ist es doch in manchen speciellen Fällen zweckmässiger oder fördernder, denselben abzuändern. Zuweilen wird auch eine vorbereitende Behandlung der Substanz erfordert, ehe sich der allgemeine Gang anwenden lässt; wie dies namentlich bei Anwesenheit färbender, schleimiger organischer Materien der Fall ist. — Um nun auch für diese besonderen Fälle nicht ohne Anleitung zu lassen, habe ich im zweiten Abschnitte der zweiten Abtheilung einige wichtige und häufig vorkommende Beispiele aufgeführt und das bei ihrer Analyse einzuhaltende Verfahren ausführlich beschrieben. Man wird an mehreren derselben leicht ersehen können, wie sich der allgemeine Gang vereinfacht, wenn der Kreis der Körper enger wird, auf welche bei der Analyse Rücksicht zu nehmen ist.

Da endlich ein erfolgreiches und verständiges Analysiren nur möglich ist, wenn der Arbeitende eine genaue Kenntniss der Gründe hat, worauf die Scheidung und Erkennung der Körper beruht, und sich daher stets Rechenschaft zu geben weiss, warum bei dem Gange der Untersuchung dies oder jenes Reagens in der oder jener Reihenfolge angewendet wird, so habe ich im dritten Abschnitt der zweiten Abtheilung eine Erklärung und Auseinandersetzung des allgemeinen analytischen Verfahrens, sowie auch mancherlei Zusätze zum praktischen Verfahren gegeben. — Da dieser Abschnitt demnach der Schlüssel zu dem ersten und zweiten ist, so empfehle ich dringend, sich mit demselben bald und gründlich bekannt zu machen. — Ich habe dieser theoretischen Erläuterung einen besonderen Abschnitt gewidmet, weil sie im Zusammenhang am besten verstanden wird; auch würde durch zu häufige erklärende Einschaltungen und Zusätze die Uebersichtlichkeit der Darstellung des praktischen Verfahrens wesentlich beeinträchtigt worden sein.

---

Erster Abschnitt.

# Praktisches Verfahren,

## allgemeiner Gang.

---

## I. Einleitende Prüfung *).

§. 163.

Man beachtet vor Allem die äusseren, sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz: Farbe, Form, Härte, Schwere, Geruch u. s. w., da sich daraus oft mancher Schluss ziehen lässt. Ehe man weiter verfährt, ist wohl zu berücksichtigen, wie viel des zu untersuchenden Körpers zu Gebote steht, weil man schon jetzt die Quantitäten, welche man zur einleitenden Prüfung verwenden darf, darnach beurtheilen muss. Sparsamkeit ohne Uebertreibung ist, auch wenn man den Körper in Pfunden hätte, zur Gewöhnung anzurathen; Gesetz aber muss es sein, stets nur einen Theil der Substanz zur Untersuchung zu verwenden, einen anderen aber, wenn auch kleineren, für unvorhergesehene Fälle und zu bestätigenden Versuchen aufzubewahren.

### A. Der zu untersuchende Körper ist fest.

#### I. Er ist weder ein regulinisches Metall, noch eine Legirung.

§. 164.

1) Ist die Substanz pulverförmig oder kleinkrystallisirt, so ist sie zur Untersuchung geeignet; ist sie in grösseren Krystallen oder in festen Stücken, so muss vorher ein Theil derselben, wenn es möglich ist, fein zerrieben werden. Es kann dies bei weicheren Körpern in einem Porzellanmörser geschehen; härtere dagegen zerschlägt man zuerst in einem Stahlmörser oder auf einem Stahlamboss in kleinere Stückchen und zerreibt diese alsdann in einem Achatmörser.

2) Man erhitzt etwas des Pulvers auf einem Streifen Platinblech oder in einem kleinen eisernen Löffelchen über der einfachen Weingeistlampe. Die stattfindenden Erscheinungen lassen über die Natur des Körpers

---

*) Vergl. hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

Manches mit Sicherheit schliessen, Anderes mit Wahrscheinlichkeit folgern.

a) Der Körper bleibt unverändert: keine organischen Substanzen, keine wasserhaltigen Salze, keine leicht schmelzbaren Stoffe, keine flüchtigen Körper.

b) Er schmilzt leicht und wird unter Ausstossung von Wasserdämpfen wieder fest: Salze, welche Krystallwasser enthalten. Schmilzt der erhärtete Rückstand bei verstärkter Hitze wieder, so ist c. zu berücksichtigen.

c) Er schmilzt ohne Ausstossung von Wasserdämpfen. Man setzt etwas Papier zu der schmelzenden Masse; entsteht Verpuffung, so deutet sie auf salpetersaure, oder auch auf die selteneren chlorsauren Salze.

d) Er verflüchtigt sich ganz oder theilweise. Im ersteren Falle sind keine fixen Basen vorhanden, im letzteren ist ein flüchtiger Körper beigemischt.

α) Es verbreitet sich dabei kein Geruch. Alsdann hat man besonders auf Ammon-, Quecksilber- und Arsenik-Verbindungen Rücksicht zu nehmen.

β) Es verbreitet sich zugleich ein Geruch. Ist er der der schwefligen Säure, so ist Schwefel vorhanden; sind die Dämpfe violett und riechen sie nach Jod, so ist die Gegenwart dieses Körpers in freiem Zustande sicher. Mit gleicher Gewissheit kann freie Benzoësäure und manche andere Substanz am Geruche ihrer Dämpfe erkannt werden.

e) Der Körper ist ein weisses Pulver und wird beim Erhitzen gelb, deutet auf Zinkoxyd, Zinnoxyd, Bleioxyd oder Wismuthoxyd. Die beiden letzteren bleiben auch bei dem Erkalten gelb, das Zinkoxyd wird dabei wieder weiss, das Zinnoxyd, welches beim Erhitzen bräunlich wird, erscheint erkaltet schmutzig hellgelb.

f) Es tritt Verkohlung ein: organische Substanzen. — Braust der Rückstand mit Säuren übergossen, während der ursprüngliche Körper diese Erscheinung nicht zeigt, so deutet dies auf, an Alkalien oder alkalische Erden gebundene, organische Säuren. Verbreitet sich ein Geruch nach Cyan, so wird die Anwesenheit einer Cyanverbindung dadurch angedeutet.

Ausserdem schwellen manche Substanzen bedeutend auf, wie z. B. Borax, schwefelsaure Thonerde; andere decrepitiren, wie Chlornatrium und Chlorkalium etc.; diese Erscheinungen berechtigen jedoch weniger zu sicheren Schlüssen.

3) Man bringt einen kleinen Theil des Körpers in ein Kohlengrübchen und richtet die innere Löthrohrflamme darauf.

Da sich hierbei die Erscheinungen, welche schon §. 164. 2. erwähnt

wurden, grösstentheils wiederholen. so werden nur die dieser Behandlung eigenthümlichen hier aufgeführt.

a) Der Körper verflüchtigt sich theilweise oder ganz. Dies deutet ausser auf die in §. 164. 2. d. angeführten Substanzen auch auf Antimonoxyd und einige andere Oxyde, vergleiche §. 164. 3. d. $\beta$. Das genannte schmilzt, bevor es sich als weisser Rauch verflüchtigt. Ausserdem ist zu bemerken, dass sich bei Gegenwart von arseniger oder Arsenik-Säure ein knoblauchartiger Geruch verbreitet, der stärker hervortritt, wenn man der Probe zuvor Soda zusetzt.

b) Der Körper schmilzt und zieht sich in die Kohle: deutet auf Alkalien. Man bringt in diesem Falle einen Theil des gepulverten Körpers auf das befeuchtete Oehr eines Platindrahts und leitet die Spitze der inneren Löthrohrflamme darauf. Violette Färbung der äusseren Flamme deutet nur auf Kali, gelbe auf Natron, dem jedoch Kali selbst in grösserer Menge beigemischt sein kann, da bei Gegenwart beider Alkalien die Flamme stets gelb erscheint.

c) Es bleibt ein unschmelzbarer, weisser Rückstand auf der Kohle, entweder sogleich oder nach vorhergegangenem Schmelzen im Krystallwasser; deutet besonders auf Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Thonerde, Zinkoxyd und Kieselsäure. Von diesen zeichnen sich Strontian, Kalk, Magnesia und Zinkoxyd durch ein sehr helles Leuchten in der Löthrohrflamme aus. Man bringt auf die geglühte weisse Masse ein Tröpfchen salpetersaure Kobaltlösung und erhitzt wieder stark. Schön blaue Färbung zeigt Alaunerde, röthliche Magnesia, grüne Zinkoxyd. Bei Gegenwart von Kieselsäure entsteht auch eine schwach bläuliche Färbung, welche man nicht mit der von Alaunerde herrührenden verwechseln darf. Die Kieselsäure ist ausserdem dadurch ausgezeichnet, dass sie mit kohlensaurem Natron bei gutem Blasen unter Aufbrausen ein klares Glas giebt (§. 141).

d) Es bleibt ein unschmelzbarer Rückstand von anderer Farbe, oder es erfolgt eine Metallreduction mit oder ohne Beschlag. Man mengt etwas des Pulvers mit Soda und erhitzt auf Kohle in der Reductionsflamme.

$\alpha$) Man erhält nach gutem Blasen ein Metallkorn, ohne dass sich die Kohle beschlägt, deutet auf Gold, Silber, Zinn, Kupfer. — Platin-, Eisen-, Kobalt- und Nickel-Verbindungen werden zwar gleichfalls reducirt, liefern aber keine Metallkörner.

$\beta$) Es bildet sich zugleich mit einem Metallkorne oder auch ohne ein solches ein Beschlag auf der Kohle. Er kann herrühren von Wismuth, Blei, Cadmium, Antimon und Zink.

aa) Der Beschlag ist nach dem Erkalten weiss, deutet auf Antimon und Zink. Der Beschlag des Zinks erscheint, so lange

er noch heiss ist, gelb. Das regulinische Antimonkorn entwickelt ohne weiteres Erhitzen noch lange einen weissen Rauch und umgiebt sich endlich beim Erkalten meist mit Krystallen von Antimonoxyd. Unter dem Hammer ist es spröde.

bb) Der Beschlag ist nach dem Erkalten mehr oder weniger gelb oder braun, Wismuth, Blei, Cadmium. Der Beschlag des Cadmiumoxyds neigt in's Orangefarbene, die Beschläge von Blei- und Wismuth-Oxyd gehen beim Erkalten aus dem Braungelben in's Hellgelbe über. Cadmium wird bei der Reduction sogleich verflüchtigt. Die Bleikörner lassen sich leicht ausplatten, Wismuthkörner hingegen springen unter dem Hammer.

Man schmilzt eine kleine Probe mit einer Phosphorsalzperle zusammen und setzt eine Zeit lang der äusseren Löthrohrflamme aus.

a) Der Körper wird leicht und in grösserer Menge gelöst zu einer in der Hitze klaren Perle.

α) *Die heisse Perle ist gefärbt:*

blau, bei Kerzenlicht mehr violett: Kobalt;

grün, beim Erkalten blau, in der Reductionsflamme roth: Kupfer;

grün, besonders schön beim Erkalten, in der Reductionsflamme unverändert: Chrom;

rothbraun, beim Abkühlen hellgelb oder farblos, in der Reductionsflamme bouteillengrün: Eisen;

dunkelgelb bis röthlich, beim Abkühlen heller bis farblos, in der Reductionsflamme unverändert: Nickel;

gelbbraun, beim Erkalten hellgelb bis farblos, in der Reductionsflamme (vornehmlich nach Berührung mit etwas Zinn) fast farblos, beim Erkalten schwarzgrau: Wismuth;

hellgelblich bis opalfarben, kalt etwas trüb, in der Reductionsflamme weissgrau: Silber;

amethystroth, besonders nach dem Erkalten, in der äusseren Flamme beständig kochend, in der Reductionsflamme farblos, nicht ganz klar: Mangan.

β) *Die heisse Perle ist nicht gefärbt:*

sie bleibt beim Erkalten klar: Antimon, Thonerde, Zink, Cadmium, Blei, Kalk, Magnesia (die fünf letzteren werden bei grösserem Zusatz emailweiss, die Bleioxydperle ist gesättigt gelblich);

sie wird, schon bei geringerem Zusatz, erkaltend emailweiss: Baryt, Strontian;

b) Der Körper löst sich träge und nur in geringer Menge:

α) die Perle ist farblos, auch nach dem Erkalten; bei Zusatz von etwas Eisenoxyd nimmt sie die Farbe der Eisenperle an: Kieselsäure;

β) die Perle ist farblos und bleibt so auch nach Zusatz von etwas Eisenoxyd: Zinn.

c) Der Körper löst sich gar nicht und schwimmt (als Metall) in der Perle: Gold, Platin.

Da ein zu untersuchender Körper aus den verschiedenartigsten Stoffen gemengt sein kann, so ist bei diesen Prüfungen die Aufstellung ganz scharf begrenzter Fälle nicht möglich, wenn sie zugleich allgemein sein sollen. Treten daher bei den Versuchen Erscheinungen ein, welche von der Vereinigung zweier oder mehrerer Fälle herrühren, so sind natürlicher Weise auch die zu ziehenden Schlüsse darnach einzurichten.

## §. 165.

### II. Der Körper ist ein regulinisches Metall oder eine Legirung.

1) Man übergiesst und erhitzt eine Probe mit Wasser, dem man etwas Essigsäure zugesetzt hat.

a) Es entwickelt sich Wasserstoffgas: deutet auf ein Leichtmetall (möglichenfalls auch auf regulinisches Mangan). Es muss alsdann bei der eigentlichen Untersuchung auch auf Alkalien und alkalische Erden Rücksicht genommen werden.

b) Es entwickelt sich kein Wasserstoffgas: zeigt die Abwesenheit eines Leichtmetalls an. Im Verlaufe der Untersuchung brauchen Alkalien und alkalische Erden nicht berücksichtigt zu werden.

2) Man erhitzt eine Probe im Kohlengrübchen mit der inneren Löthrohrflamme und beobachtet, ob die Probe schmilzt, ob sich ein Beschlag bildet, ein Geruch entwickelt u. s. w.

a) Die Probe bleibt unverändert: zeigt die Abwesenheit des Antimons, Zinks, Bleies, Wismuths, Cadmiums, Zinns, Quecksilbers und Arsens mit ziemlicher Bestimmtheit, die des Goldes, Silbers und Kupfers mit Wahrscheinlichkeit an, deutet auf Platin, Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt hin.

b) Die Probe schmilzt ohne gleichzeitigen Beschlag und ohne dass sich ein Geruch verbreitet: zeigt die Abwesenheit des Antimons, Zinks, Bleies, Wismuths, Cadmiums und Arsens an, deutet auf Gold, Silber, Kupfer.

c) Die Probe schmilzt, es bildet sich ein Beschlag, es verbreitet sich kein Geruch: zeigt die Abwesenheit des Arsens an, deutet auf Antimon, Zink, Wismuth, Blei, Cadmium, vergl. §. 164. I. 3. d. β. Zinn liefert einen geringen weissen Beschlag.

d) Es verbreitet sich ein knoblauchartiger Geruch: Arsen. Je nach den im Uebrigen eintretenden Erscheinungen ist a., b. oder c. zu berücksichtigen.

3) Man erhitzt eine Probe in einer am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre vor dem Löthrohre.

a) Es bildet sich im kälteren Theile der Röhre kein Anflug: Abwesenheit des Quecksilbers.

b) Es bildet sich ein Anflug: Quecksilber, Cadmium oder Arsen. Der Anflug des ersteren, der aus lauter kleinen Kügelchen besteht, kann mit dem Cadmium- oder Arsen-Anflug nicht verwechselt werden.

§. 166.

## B. Der zu untersuchende Körper ist eine Flüssigkeit.

1) Man verdampft eine Probe in einem Platin-Löffelchen oder in einem kleinen Porzellantiegel und sieht, ob überhaupt etwas aufgelöst war und (nach §. 164) von welcher Natur der Rückstand ist.

2) Man prüft mit Lackmuspapieren.

a) Blaues wird geröthet. Diese Reaction kann sowohl von einer freien Säure oder einem sauren Salze, als auch von einem in Wasser löslichen Metallsalze herrühren. Um diese beiden Fälle zu unterscheiden, giesst man etwas von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas und stellt ein nur mit der äussersten Spitze in verdünnte kohlensaure Natronlösung getauchtes Stäbchen hinein; bleibt die Flüssigkeit klar, oder löst sich ein entstandener Niederschlag beim Umrühren wieder auf, so ist das erstere, entsteht eine bleibende Trübung, das letztere, wenigstens im Durchschnitt, der Fall. Dass man bei Gegenwart einer freien Säure oder eines sauren Salzes die Lösung nicht als eine bloss wässrige betrachten dürfe, sondern bei der Untersuchung zugleich das für Körper, die in Wasser unlöslich und nur in Säuren löslich sind, Geltende zu beachten habe, versteht sich von selbst.

b) Geröthetes wird blau; deutet auf freies oder kohlensaures Alkali, auf freie alkalische Erden, alkalische Schwefelverbindungen, wie auch auf eine Reihe von sonstigen Salzen, welchen diese Reaction eigenthümlich ist. Bei Gegenwart eines freien Alkali's kann ein in der Flüssigkeit aufgelöster Körper ebenso gut zu den in Wasser löslichen, wie zu den darin unlöslichen gehören. Wie man dies erfährt und was man bei alkalischen Lösungen besonders zu berücksichtigen habe, wird in der Folge §. 177. I. 2. gezeigt.

3) Man prüft durch den Geruch, oder, im Falle man damit nicht zu sicheren Resultaten gelangt, durch eine Destillation, ob das vorhandene einfache Lösungsmittel Wasser, Weingeist, Aether u. s. w. ist. Findet man, dass dasselbe nicht Wasser ist, so verdampft man die Lösung zur Trockne und verfährt mit dem Rückstande nach §. 164.

4) Im Falle die Lösung eine wässrige ist und im Falle sie saure Reaction zeigt, verdünnt man ein Theilchen derselben mit viel Wasser. Wird sie dadurch milchig getrübt, so deutet diese Erscheinung auf Antimon, Wismuth oder Zinn. Verschwindet der Niederschlag

bei Zusatz von Weinsäure, so hat man Ursache, auf Antimon, verschwindet er nicht durch Weinsäure, wohl aber durch Essigsäure, auf Wismuth zu schliessen. Man verfährt mit der ursprünglichen Flüssigkeit, je nachdem man sie als die Lösung einer einfachen oder zusammengesetzten (gemengten) Substanz zu betrachten Grund hat, nach §. 170 oder nach §. 177.

## II. Auflösung der Körper oder Eintheilung derselben nach ihrem Verhalten zu gewissen Lösungsmitteln *).

### §. 167.

Die Lösungsmittel, deren wir uns bedienen, um einfache Körper oder Verbindungen einzutheilen und Gemenge zu scheiden, sind Wasser und Salzsäure oder in gewissen Fällen Salpetersäure; der Classen aber, in welche die Körper nach ihrem Verhalten zu denselben zerfallen, sind drei.

*Erste Classe.* In Wasser lösliche Körper.

*Zweite Classe.* In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure oder Salpetersäure hingegen lösliche Körper.

*Dritte Classe.* In Wasser, wie in Salzsäure oder Salpetersäure unlösliche oder schwer lösliche Körper.

Da Metalllegirungen zweckmässiger auf eine etwas abweichende Art aufgelöst werden, soll für sie eine besondere Methode aufgestellt werden (§. 169).

Um die Auflösung vorzunehmen oder zu versuchen, verfährt man nun folgendermaassen:

### A. Der Körper ist weder ein regulinisches Metall, noch eine Metalllegirung.

### §. 168.

1) Man übergiesst etwa 1 Grm. (16 Gran) des zu untersuchenden Körpers in Pulverform mit der zehn- bis zwölffachen Menge destillirten Wassers in einem Proberöhrchen und erhitzt über einer Spirituslampe zum Kochen.

   a) Er löst sich ganz. In dem Falle ist er, unter Berücksichtigung des in der einleitenden Prüfung §. 166. 2. in Bezug auf Reaction Gesagten, in die erste Classe zu rechnen. Man verfährt mit der Lösung, je nachdem man darin eine oder mehrere Basen und Säuren voraussetzen muss, nach §. 170 oder nach §. 177.

*) *Vergl. hierzu* die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

b) **Es bleibt auch nach längerem Kochen ein Rückstand.** Man lässt absitzen und filtrirt die Flüssigkeit ab, wo möglich so, dass man das Ungelöste im Röhrchen behält. Dann verdampft man einige Tropfen des klaren Filtrats auf blankem Platinblech. Bleibt kein Rückstand, so war die Substanz in Wasser unlöslich, man verfährt nach §. 167. 2. Bleibt ein Rückstand, so ist die Verbindung wenigstens theilweise löslich. Man kocht nochmals mit Wasser aus und filtrirt zu der ersten Lösung. Mit dieser Flüssigkeit verfährt man sodann, je nach den Umständen, nach §. 170 oder nach §. 177. Den Rückstand aber wäscht man mit Wasser aus und verfährt damit nach §. 167. 2.

2) Einen solchen mit Wasser ausgekochten Rückstand übergiesst man mit verdünnter Salzsäure. Löst er sich nicht, so erhitzt man zum Kochen, findet auch dadurch keine vollständige Auflösung Statt, so giesst man ab und kocht den Rückstand mit concentrirter Salzsäure.

Die Erscheinungen, welche dabei stattfinden können und wohl beachtet werden müssen, sind α) Aufbrausen, deutet auf Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff, siehe §. 171. 2. β) Entwicklung von Chlor, weist auf Hyperoxyde, chromsaure Salze etc. hin. γ) Entwicklung von Blausäuregeruch, deutet auf unlösliche Cyanmetalle. Da letztere zweckmässiger auf eine abweichende Art zerlegt werden, so ist ihnen ein eigener Abschnitt gewidmet, siehe §. 192.

a) **Es erfolgt durch die Behandlung mit Salzsäure vollständige Lösung** (oder es scheidet sich nur Schwefel [an Farbe und specif. Gewicht zu erkennen und nach längerem Kochen durch Filtration leicht abzuscheiden], oder gallertartiges Kieselsäurehydrat aus): man verfährt, je nach Umständen, nach §. 173 oder nach §. 178. Der Körper gehört zur zweiten Classe. — Bei sicherer oder muthmasslicher Anwesenheit von Kieselsäure (§. 165. 4. b.) verdampft man erst zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Salzsäure in gelinder Wärme, dann mit Wasser, filtrirt von der nun unlöslichen und nach §. 141 weiter zu prüfenden Kieselsäure ab und verfährt mit dem Filtrat wie angegeben.

b) **Es bleibt ein anderweitiger Rückstand.** In diesem Falle stellt man das Röhrchen, in welchem sich die mit Salzsäure gekochte Probe befindet, einstweilen bei Seite und versucht eine andere Probe des zu untersuchenden Körpers durch Kochen mit Salpetersäure und nachherigen Zusatz von Wasser zu lösen.

α) *Sie löst sich dadurch ganz, oder es bleibt nur ausgeschiedener Schwefel oder gallertartiges Kieselsäurehydrat ungelöst:* alsdann gehört der Körper gleichfalls zur zweiten Classe, und man wählt diese Lösung zur weiteren Untersuchung auf Basen und verfährt je nach Umständen [bei sicherer oder muthmasslicher Anwesenheit von Kieselsäure nach vorhergegangenem Abdampfen (dies. §. 2. a.)] nach §. 173 oder nach §. 177. III.

β) *Es bleibt beim Kochen mit Salpetersäure ein anderweitiger Rückstand.* Alsdann sind folgende zwei Fälle zu unterscheiden:

aa) Man hat Grund, in der zu untersuchenden Substanz nur *eine* Base und *eine* Säure vorauszusetzen. Man übergiesst und erhitzt alsdann den Körper mit Königswasser.

αα) *Er löst sich.* Man verfährt mit der Lösung nach §. 173.

ββ) *Er löst sich nicht.* Man verfährt nach §. 176.

bb) Man hat Grund, die zu untersuchende Substanz als eine mehrfach zusammengesetzte oder gemengte zu betrachten. Zum Auffinden der Basen bedient man sich in diesem Falle der aufbewahrten salzsauren Lösung (dies. §. 2. b.). Man erhitzt zu dem Ende dieselbe mit dem unlöslichen Rückstande (mit welchem alsdann nach §. 167. 3. zu verfahren ist) noch einmal zum Kochen und filtrirt heiss in ein Röhrchen, das etwas Wasser enthält, kocht sodann den Rückstand mit etwas Wasser und filtrirt heiss zu der salzsauren Flüssigkeit. (Bei sicherer oder muthmasslicher Anwesenheit von Kieselsäure verdampft man erst zur Trockne, erhitzt den Rückstand mit Salzsäure, dann mit Wasser und filtrirt in ein etwas Wasser enthaltendes Röhrchen ab.)

αα) *Das Filtrat wird milchig trübe*, deutet auf Antimon und Wismuth, oder setzt feine Krystalle ab, weist auf Blei hin. Man erwärmt es, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Salzsäure, bis es wieder klar erscheint und verfährt damit nach §. 178.

ββ) *Es bleibt klar.* Man verdampft einige Tropfen, um sich zu überzeugen, ob Salzsäure auch etwas aufgelöst habe. Bleibt ein Rückstand, so verfährt man mit dem Filtrat nach §. 178.

3) Hat kochende concentrirte Salzsäure einen Rückstand gelassen, so wäscht man ihn mit Wasser aus und verfährt damit nach §. 191.

## B. Der Körper ist ein Metall oder eine Metalllegirung.

### §. 169.

Regulinische Metalle theilt man am besten nach ihrem Verhalten zu Salpetersäure ein.

I. Metalle, welche von Salpetersäure nicht angegriffen werden: Gold, Platin.

II. Metalle, welche von Salpetersäure oxydirt werden, deren Oxyde sich aber weder im Säureüberschuss noch in Wasser lösen: Antimon, Zinn.

III. Metalle, welche von Salpetersäure oxydirt und in salpetersaure Salze übergeführt werden, die sich in der

überschüssigen Säure oder in Wasser auflösen: alle übrigen.

Demzufolge übergiesst man ein Theilchen des Körpers mit Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht und erhitzt.

1) Es erfolgt vollständige Lösung oder es lässt sich eine solche durch Zusatz von Wasser bewirken: zeigt die Abwesenheit von Platin *), Gold, Antimon **) und Zinn. Man verfährt, je nach Umständen, nach §. 173 oder §. 177. III.

2) Es bleibt ein Rückstand;

a) *ein metallischer.* Man filtrirt ab und verfährt mit der Lösung, nachdem man geprüft hat, ob überhaupt etwas aufgelöst worden, nach §. 177. III.; den Rückstand aber befreit man durch Abspülen von allen gelösten Metallen, löst in Königswasser und setzt zu einer Probe Chlorkalium und Weingeist, zu einer anderen schwefelsaures Eisenoxydul. Ein gelber Niederschlag in der ersten Probe zeigt Platin, ein schwarzer in der zweiten Gold an.

b) *ein weisser, pulveriger:* deutet auf Antimon und Zinn. Man filtrirt ab, prüft, ob etwas aufgelöst worden sei, und verfährt mit dem Filtrat nach §. 177. III. Den Rückstand wäscht man sorgfältig aus und erhitzt mit einer heiss gesättigten Lösung von saurem weinsteinsaurem Kali, oder mit einer Lösung von Weinsteinsäure.

α) Es erfolgt vollständige Lösung: bloss Antimonoxyd, man setzt etwas Salzsäure zu und prüft sie mit Schwefelwasserstoffwasser.

β) Es bleibt auch nach dem Kochen mit einer neuen Portion Weinstein- oder Weinsteinsäure-Lösung ein weisser Rückstand: wahrscheinlich Zinn. Man filtrirt ab und versetzt die Lösung mit etwas Salzsäure, dann mit Schwefelwasserstoffwasser. Erfolgt ein orangerother Niederschlag, so ist Antimonoxyd vorhanden. Von der Anwesenheit des Zinnoxyds muss man sich unter allen Umständen überzeugen, indem man den Rückstand mit Cyankalium und Soda mengt und vor dem Löthrohre reducirt. Vergleiche §. 126. 7.

---

*) Legirungen von Silber und Platin mit geringem Platingehalte lösen sich in Salpetersäure.

**) Sehr kleine Spuren von Antimon jedoch gehen oft vollständig in die Lösung über.

# III. Eigentliche Untersuchung.

## Einfache Verbindungen *).

### A. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Base **).

§. 170.

1) Man setzt zu einem Theilchen der wässrigen Lösung etwas Salzsäure.

a) Es entsteht kein Niederschlag: deutet mit Bestimmtheit auf die Abwesenheit des Silbers und Quecksilberoxyduls, mit Wahrscheinlichkeit auf die des Bleies. Man geht zu §. 170. 2. über.

b) Es entsteht ein Niederschlag. Man theilt die Flüssigkeit, in der er suspendirt ist, in zwei Theile und setzt zum einen Ammon im Ueberschuss.

α) *Der Niederschlag verschwindet, die Flüssigkeit wird klar.* Er ist alsdann Chlorsilber gewesen und zeigt die Gegenwart des Silbers an. Zur Ueberzeugung prüft man die ursprüngliche Lösung mit chromsaurem Kali und mit Schwefelwasserstoff. Siehe §. 111. 4. und 132. b. 6.

β) *Der Niederschlag wird schwarz.* Er war alsdann Quecksilberchlorür, welches durch das Ammon in Quecksilberoxydul verwandelt worden ist. Man erkennt daraus die Anwesenheit des Quecksilberoxyduls. Zur Ueberzeugung prüft man die ursprüngliche Lösung mit Zinnchlorür und mit metallischem Kupfer. Siehe §. 112.

γ) *Der Niederschlag bleibt unverändert.* Er ist alsdann Chlorblei, welches von Ammon nicht gelöst wird. Man erkennt daraus die Gegenwart des Bleies. Man überzeugt sich von seiner Anwesenheit erstens dadurch, dass man die zweite Hälfte der Flüssigkeit, in welcher der durch Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag suspendirt ist, mit vielem Wasser verdünnt und erhitzt. Der Niederschlag muss sich auflösen, wenn er wirklich Chlorblei ist; zweitens durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur ursprünglichen Lösung (§. 113).

2) Zu der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit setzt man Schwefelwasserstoffwasser, bis dieselbe auch nach dem Umschütteln deutlich darnach riecht, und erwärmt.

---

*) Diesen Namen wähle ich der Kürze halber hier und in der Folge für solche Verbindungen, in welchen nur eine Basis und eine Säure, oder ein Metall und ein Metalloid vorausgesetzt wird.

**) Bei diesem Gange ist zugleich auf die Arseniksäuren Rücksicht genommen, da ihre Ausmittelung im Wege liegt.

a) Die Flüssigkeit bleibt klar. Man geht zu §. 170. 3. über, denn Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Quecksilberoxyd, Gold, Platin, Zinn, Antimon, Arsenik und Eisenoxyd sind nicht zugegen.

b) Man erhält einen Niederschlag.

α) Derselbe ist weiss. Er rührt alsdann von ausgeschiedenem Schwefel her und deutet auf Eisenoxyd (§. 107.). Man muss sich jedoch, da die Abscheidung des Schwefels auch von anderen Substanzen bewirkt worden sein könnte, von der Gegenwart des Eisenoxyds jedenfalls durch Ammon und durch Ferrocyankalium in der ursprünglichen Lösung überzeugen (§. 107).

β) Der Niederschlag ist gelb. Er kann alsdann Schwefelcadmium, Schwefelarsenik und Zinnsulfid sein und deutet demnach entweder auf Cadmium, auf Arsenik oder Zinnoxyd hin. Zur Unterscheidung dieser Fälle setzt man zu einer Probe der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, Ammon im Ueberschuss, fügt etwas Schwefelammonium zu und erwärmt.

aa) *Er verschwindet nicht*, Cadmium, denn das Schwefelcadmium ist in Ammon und Schwefelammonium unlöslich. Ueberzeugung durch das Löthrohr (§. 118).

bb) *Er verschwindet*, Zinnoxyd oder Arsenik. Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Ammon.

αα) *Es entsteht ein weisser Niederschlag*, Zinnoxyd. Ueberzeugung durch Reduction dieses Niederschlages mit Cyankalium und Soda vor dem Löthrohre (§. 126).

ββ) *Es entsteht kein Niederschlag*, Arsenik. Vergewisserung durch Darstellung eines Metallspiegels aus der ursprünglichen Substanz oder dem Schwefelarsenniederschlage mit Cyankalium und Soda oder auf eine sonstige Art, und ferner durch Behandeln der ursprünglichen Substanz mit Soda in der inneren Löthrohrflamme (§. 127). Enthielt die Lösung arsenige Säure, so entstand der gelbe Niederschlag durch Schwefelwasserstoff sogleich, enthielt sie Arsensäure, so entstand er erst nach dem Erwärmen oder nach längerem Stehen. Wegen weiterer Unterscheidung vergleiche §. 129.

γ) Der Niederschlag ist orangefarben. Er ist alsdann Antimonsulfür und deutet Antimonoxyd an. Man überzeugt sich durch einen Reductionsversuch vor dem Löthrohre (§. 124).

δ) Der Niederschlag ist braun. Er ist alsdann Zinnsulfür und deutet Zinnoxydul an. Zur Ueberzeugung prüft man ein Theilchen der ursprünglichen Lösung mit Quecksilberchloridlösung, ein anderes mit Goldsolution (§. 125).

ε) Der Niederschlag ist schwarz. Er kann alsdann Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefelwismuth, Schwefelgold, Schwefelplatin und Quecksilbersulfid sein. Man macht zur Unterscheidung dieser Fälle folgende Versuche mit der ursprünglichen Lösung.

# III. Eigentliche Untersuchung.

## Einfache Verbindungen *).

### A. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Base **).

§. 170.

1) Man setzt zu einem Theilchen der wässrigen Lösung etwas Salzsäure.

a) Es entsteht kein Niederschlag: deutet mit Bestimmtheit auf die Abwesenheit des Silbers und Quecksilberoxyduls, mit Wahrscheinlichkeit auf die des Bleies. Man geht zu §. 170. 2. über.

b) Es entsteht ein Niederschlag. Man theilt die Flüssigkeit, in der er suspendirt ist, in zwei Theile und setzt zum einen Ammon im Ueberschuss.

α) *Der Niederschlag verschwindet, die Flüssigkeit wird klar.* Er ist alsdann Chlorsilber gewesen und zeigt die Gegenwart des Silbers an. Zur Ueberzeugung prüft man die ursprüngliche Lösung mit chromsaurem Kali und mit Schwefelwasserstoff. Siehe §. 111. 4. und 132. b. 6.

β) *Der Niederschlag wird schwarz.* Er war alsdann Quecksilberchlorür, welches durch das Ammon in Quecksilberoxydul verwandelt worden ist. Man erkennt daraus die Anwesenheit des Quecksilberoxyduls. Zur Ueberzeugung prüft man die ursprüngliche Lösung mit Zinnchlorür und mit metallischem Kupfer. Siehe §. 112.

γ) *Der Niederschlag bleibt unverändert.* Er ist alsdann Chlorblei, welches von Ammon nicht gelöst wird. Man erkennt daraus die Gegenwart des Bleies. Man überzeugt sich von seiner Anwesenheit erstens dadurch, dass man die zweite Hälfte der Flüssigkeit, in welcher der durch Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag suspendirt ist, mit vielem Wasser verdünnt und erhitzt. Der Niederschlag muss sich auflösen, wenn er wirklich Chlorblei ist; zweitens durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur ursprünglichen Lösung (§. 113).

2) Zu der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit setzt man Schwefelwasserstoffwasser, bis dieselbe auch nach dem Umschütteln deutlich darnach riecht, und erwärmt.

---

*) Diesen Namen wähle ich der Kürze halber hier und in der Folge für solche Verbindungen, in welchen nur eine Basis und eine Säure, oder ein Metall und ein Metalloid vorausgesetzt wird.

**) Bei diesem Gange ist zugleich auf die Arseniksäuren Rücksicht genommen, da ihre Ausmittelung im Wege liegt.

a) Die Flüssigkeit bleibt klar. Man geht zu §. 170. 3. über, denn Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Quecksilberoxyd, Gold, Platin, Zinn, Antimon, Arsenik und Eisenoxyd sind nicht zugegen.

b) Man erhält einen Niederschlag.

α) Derselbe ist weiss. Er rührt alsdann von ausgeschiedenem Schwefel her und deutet auf Eisenoxyd (§. 107.). Man muss sich jedoch, da die Abscheidung des Schwefels auch von anderen Substanzen bewirkt worden sein könnte, von der Gegenwart des Eisenoxyds jedenfalls durch Ammon und durch Ferrocyankalium in der ursprünglichen Lösung überzeugen (§. 107).

β) Der Niederschlag ist gelb. Er kann alsdann Schwefelcadmium, Schwefelarsenik und Zinnsulfid sein und deutet demnach entweder auf Cadmium, auf Arsenik oder Zinnoxyd hin. Zur Unterscheidung dieser Fälle setzt man zu einer Probe der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, Ammon im Ueberschuss, fügt etwas Schwefelammonium zu und erwärmt.

aa) *Er verschwindet nicht*, Cadmium, denn das Schwefelcadmium ist in Ammon und Schwefelammonium unlöslich. Ueberzeugung durch das Löthrohr (§. 118).

bb) *Er verschwindet*, Zinnoxyd oder Arsenik. Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Ammon.

αα) *Es entsteht ein weisser Niederschlag*, Zinnoxyd. Ueberzeugung durch Reduction dieses Niederschlages mit Cyankalium und Soda vor dem Löthrohre (§. 126).

ββ) *Es entsteht kein Niederschlag*, Arsenik. Vergewisserung durch Darstellung eines Metallspiegels aus der ursprünglichen Substanz oder dem Schwefelarsenniederschlage mit Cyankalium und Soda oder auf eine sonstige Art, und ferner durch Behandeln der ursprünglichen Substanz mit Soda in der inneren Löthrohrflamme (§. 127). Enthielt die Lösung arsenige Säure, so entstand der gelbe Niederschlag durch Schwefelwasserstoff sogleich, enthielt sie Arsensäure, so entstand er erst nach dem Erwärmen oder nach längerem Stehen. Wegen weiterer Unterscheidung vergleiche §. 129.

γ) Der Niederschlag ist orangefarben. Er ist alsdann Antimonsulfür und deutet Antimonoxyd an. Man überzeugt sich durch einen Reductionsversuch vor dem Löthrohre (§. 124).

δ) Der Niederschlag ist braun. Er ist alsdann Zinnsulfür und deutet Zinnoxydul an. Zur Ueberzeugung prüft man ein Theilchen der ursprünglichen Lösung mit Quecksilberchloridlösung, ein anderes mit Goldsolution (§. 125).

ε) Der Niederschlag ist schwarz. Er kann alsdann Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefelwismuth, Schwefelgold, Schwefelplatin und Quecksilbersulfid sein. Man macht zur Unterscheidung dieser Fälle folgende Versuche mit der ursprünglichen Lösung.

aa) Zu einem Theilchen setzt man verdünnte Schwefelsäure. Weisser Niederschlag: Blei. Ueberzeugung durch chromsaures Kali (§. 113).

bb) Zu einem Theilchen setzt man Ammon im Ueberschuss. Bläulicher Niederschlag, sich im Ammonüberschuss mit lasurblauer Farbe lösend: Kupfer. Ueberzeugung mit Ferrocyankalium (§. 116).

cc) Zu einem Theilchen setzt man Natronlauge. Gelber Niederschlag: Quecksilberoxyd. Ueberzeugung mit Zinnchlorür und metallischem Kupfer (§. 115).

Die Anwesenheit des Quecksilberoxyds giebt sich in der Regel schon dadurch zu erkennen, dass der Niederschlag, der durch Zusatz von Schwefelwasserstoff-Wasser entsteht, nicht gleich von Anfang schwarz erscheint, sondern erst bei Zusatz von überschüssigem Fällungsmittel durch Weiss, Gelb und Orange in diese Farbe übergeht (§. 115. 3.).

dd) Ein Theilchen der ursprünglichen Lösung verdampft man in einem Porzellantiegelchen beinahe zur Trockne und spült alsdann den Rückstand in ein halb mit Wasser gefülltes Proberöhrchen. Entsteht eine milchige Trübung, so rührt sie von einem basischen Wismuthsalze her und lässt also Wismuth erkennen. Ueberzeugung durch das Löthrohr (§. 117).

ee) Zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung setzt man Eisenvitriollösung. Entsteht ein feiner, schwarzer Niederschlag von regulinischem Gold, so ist dieses Metall zugegen. Ueberzeugung durch Behandeln dieses Niederschlages vor dem Löthrohre oder durch Prüfung der ursprünglichen Lösung mit Zinnchlorür (§. 121).

ff) Zu einem Theilchen der Lösung setzt man Chlorkalium und Weingeist. Entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, so ist Platin zugegen. Ueberzeugung durch Glühen dieses Niederschlages (§. 122).

3) Zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung setzt man Salmiak, sodann Ammon bis zur alkalischen Reaction und endlich, gleichgültig ob durch Ammon ein Niederschlag entstand oder nicht, ein wenig Schwefelammonium.

a) Es entsteht kein Niederschlag. Man geht zu §. 170. 4. über, denn Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Chrom und Thonerde sind nicht vorhanden.

b) Es entsteht ein Niederschlag.

α) *Er ist schwarz:* Eisenoxydul, Nickel oder Kobalt. Man versetzt ein Theilchen der ursprünglichen Lösung mit Kali- oder Natronlauge.

aa) Man erhält einen schmutzig grünlichweissen Niederschlag, der an der Luft sehr bald rothbraun wird, Eisenoxydul. Man überzeugt sich durch Ferridcyankalium (§. 106).

bb) Man erhält einen hellgrünlichen Niederschlag, der seine Farbe nicht ändert, Nickel. Ueberzeugnng durch Ammon und Zusatz von Kali (§. 104).

cc) Man erhält einen himmelblauen, beim Kochen missfarbig und dunkel werdenden Niederschlag, Kobalt. Ueberzeugung durch das Löthrohr (§. 105).

*β) Er ist nicht schwarz.*

aa) Ist er deutlich fleischroth, so ist er Schwefelmangan und deutet Manganoxydul an. Man überzeugt sich durch Zusatz von Kali zur ursprünglichen Lösung oder durch das Löthrohr (§. 103).

bb) Ist er bläulich grün, so ist er Chromoxydhydrat und deutet also auf Chromoxyd. Man überzeugt sich, indem man die ursprüngliche Lösung mit Kali prüft und vor dem Löthrohre (§. 99).

cc) Ist er weiss, so kann er Thonerdehydrat oder Schwefelzink sein, also entweder Thonerde oder Zinkoxyd anzeigen. Man setzt zur Unterscheidung beider zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung tropfenweise Natronlauge, bis der entstandene Niederschlag eben wieder gelöst ist und fügt

αα) zu einer Probe der alkalischen Lösung Schwefelwasserstoffwasser; ein dadurch hervorgebrachter weisser Niederschlag lässt Zink erkennen. Ueberzeugung mit Kobaltsolution vor dem Löthrohre (§. 102);

ββ) zu einer anderen Probe der alkalischen Lösung Chlorammonium. Weisser Niederschlag zeigt Thonerde an. Ueberzeugung mit Kobaltsolution vor dem Löthrohre (§. 98.).

Bemerkung zu §. 170. 3. b. β.

Da sehr geringe Verunreinigungen die Farben der sub §. 170. 3. b. β. betrachteten Niederschläge undeutlich machen können, so ist, im Falle dieses stattzufinden scheint, zur Entdeckung des Mangans, Chroms, Zinks und der Thonerde folgender Weg einzuschlagen.

Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Natronlauge im Ueberschuss.

aa) Es entsteht ein weisslicher Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löst und an der Luft bald braunschwarz wird, Mangan. Man überzeugt sich durch das Löthrohr (§. 103).

bb) Es entsteht ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Natrons löst, Chromoxyd, Thonerde, Zinkoxyd.

αα) Man setzt zu einer Probe der alkalischen Lösung Schwefelwasserstoffwasser. Weisser Niederschlag: Zink.

ββ) Im Falle die ursprüngliche oder die alkalische Lösung grün erscheint, und im Falle der durch Kali erzeugte, im Ueberschuss sich wieder lösende Niederschlag bläulich war, ist Chromoxyd zugegen. Ueberzeugung durch Kochen der alkalischen Lösung und durch das Löthrohr (§. 99).

γγ) Man setzt der alkalischen Lösung Chlorammonium zu. Weisser Niederschlag: Thonerde. Ueberzeugung wie oben.

4) Man fügt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Chlorammonium und kohlensaures Ammon, dem etwas Aetzammon zugesetzt ist, und erwärmt.

a) Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit von Baryt, Strontian und Kalk. Man geht zu §. 170. 5. über.

b) Es entsteht ein Niederschlag: Anwesenheit von Baryt, Strontian oder Kalk.

Man setzt zu einer Probe der ursprünglichen Lösung Gypssolution in ziemlicher Menge.

α) *Es entsteht auch nach* 5 — 10 *Minuten keine Trübung*, Kalk. Ueberzeugung durch oxalsaures Ammon (§. 94).

β) *Es entsteht von Anfang keine Trübung, wohl aber nach einiger Zeit*: Strontian. Man überzeugt sich durch die Alkoholflamme (§. 93).

γ) *Es entsteht sogleich ein Niederschlag*: Baryt. Man überzeugt sich mit Kieselfluorwasserstoffsäure (§. 92).

5) Zu der Probe von 4, in welcher man durch kohlensaures Ammon nach Salmiakzusatz keinen Niederschlag erhalten hat, setzt man phosphorsaures Natron, fügt noch etwas Ammon zu und reibt die Gefässwände mit einem Glasstabe.

a) Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Magnesia. Man geht zu §. 170. 6. über.

b) Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag: Magnesia.

6) Man verdampft einen Tropfen der ursprünglichen Lösung auf ganz blankem Platinblech möglichst langsam und glüht zuletzt gelinde.

a) Es bleibt kein fixer Rückstand. Man prüft alsdann auf Ammon, indem man zur ursprünglichen Lösung Kalkhydrat setzt und den Geruch, die Nebel mit Essigsäure und die Reaction des entweichenden Gases prüft (§. 88).

b) Es bleibt ein fixer Rückstand, Kali oder Natron. Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung (welche, sofern sie verdünnt sein sollte, erst durch Abdampfen zu concentriren ist) Weinsteinsäure und schüttelt tüchtig um.

α) *Kein Niederschlag, auch nicht nach* 10 — 15 *Minuten:* Natron. Ueberzeugung durch die Löthrohr- und Weingeistflamme (§. 87).

β) *Krystallinischer körniger Niederschlag:* Kali. Ueberzeugung durch Platinchlorid, durch die Löthrohr- und Weingeistflamme (§. 86).

## Einfache Verbindungen.

### A. In Wasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

#### I. Einer unorganischen.

#### §. 171.

Man überlegt vor Allem, welche Säuren überhaupt mit der gefundenen Base in Wasser lösliche Verbindungen bilden und nimmt bei der folgenden Prüfung darauf Rücksicht.

1) Die arsenige und die Arseniksäure erkennt man schon beim Aufsuchen der Basen; man unterscheidet sie durch ihr Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd, oder zu Kali und Kupfervitriol, siehe §. 129.

2) Auf die Kohlensäure, Hydrothionsäure und Chromsäure wird man ebenfalls schon bei dem Aufsuchen der Base nach dem vorgeschriebenen Gange hingewiesen. Die beiden ersten geben sich durch Aufbrausen beim Zusatz von Salzsäure zu erkennen; man unterscheidet dieselben durch den Geruch und überzeugt sich nöthigenfalls von der Anwesenheit der Kohlensäure durch Kalkwasser, siehe §. 140, von der des Schwefelwasserstoffs durch Bleizuckerlösung (§. 147). Auf die Chromsäure wird man in allen Fällen durch die gelbe oder rothe Farbe der Lösung, sowie durch den Farbenwechsel derselben und die Schwefelabscheidung beim Zusatz des Schwefelwasserstoffwassers hingewiesen. Man überzeugt sich von ihrer Anwesenheit durch Blei- und Silbersolution (§. 132).

3) Man setzt zu einer Probe der Lösung, nachdem man sie im Falle saurer Reaction mit Ammon neutral oder schwach alkalisch gemacht hat, Chlorbaryum.

   a) Die Flüssigkeit bleibt klar. Man geht zu §. 171. 4. über; es wird dadurch die Abwesenheit der Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure mit Gewissheit, die der Oxalsäure und Borsäure mit Wahrscheinlichkeit angedeutet. (Die Barytverbindungen dieser beiden letzteren Säuren werden nämlich durch Ammonsalze in Auflösung erhalten und der borsaure Baryt scheidet sich aus verdünnten Lösungen überhaupt nicht aus.)

   b) Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt verdünnte Salzsäure im Ueberschuss zu.

      α) *Er löst sich auf:* keine Schwefelsäure. Man geht zu 4. über.

      β) *Er bleibt ungelöst* und wird auch von vielem Wasser nicht aufgenommen: Schwefelsäure.

4) Man setzt zu einer neuen Probe, nachdem sie bei saurer Reaction mit

Ammon neutral oder schwach alkalisch gemacht worden ist, Gyp solution und zuvor, im Falle in der Lösung sich noch kein Ammo salz befindet, etwas Salmiak.

a) Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Oxalsäu und der Phosphorsäure. Man geht zu 5. über.

b) Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt Essigsäure i Ueberschuss zu.

α) *Er löst sich auf:* Phosphorsäure; Ueberzeugung mit schw felsaurer Magnesia und Ammon oder mit Silbersolution (§. 135)

β) *Er bleibt ungelöst*, wird aber von Salzsäure leicht aufgenommen Oxalsäure; Ueberzeugung durch concentrirte Schwefelsäur (§. 137).

5) Man macht eine neue Probe mit Salpetersäure sauer und setzt alsdan salpetersaure Silberoxydlösung zu.

a) Die Flüssigkeit bleibt klar. Sichere Abwesenheit von Chlo und Jod, wahrscheinliche von Cyan.

(Von den löslichen Cyanmetallen wird nämlich das Quecksilber cyanid durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt; ob ma auf dieses Rücksicht zu nehmen hat, ersieht man aus der ge fundenen Base; wie man in demselben das Cyan nachweist, siehe §. 146.)

Man geht zu §. 171. 6. über.

b) Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt Ammon im Ueber schuss zu.

α) *Er löst sich nicht*, Jod, Ueberzeugung mit Stärkemehl (§. 145).

β) *Er löst sich.* Löst er sich leicht, so hat man Ursache, Chlor, löst er sich schwieriger und erst bei Zusatz von viel Ammon, Cyan zu vermuthen. Man überzeugt sich von der Anwesenheit des Chlors durch Prüfung der ursprünglichen Flüssigkeit mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und durch das Verhalten de Silberniederschlages in der Hitze (§. 143), von der des Cyan aber durch Zusatz von Natron, Eisenoxyduloxydlösung und Salz säure zur ursprünglichen Lösung (§. 146).

6) Man übergiesst ein Theilchen des festen Körpers oder, im Falle ma eine Flüssigkeit hat, den durch Abdampfen erhaltenen Rück stand mit etwas Schwefelsäure, setzt Alkohol zu und entzündet die sen. Erscheint die Flamme beim Umrühren grün, so ist Borsäure zugegen.

7) Auf Salpetersäure wird man in der Regel schon bei der vorläufige Prüfung hingeführt (§. 164. 2. c.). Man überzeugt sich von ihre Gegenwart durch Eisenvitriol und Schwefelsäure, sowie durch Indigo solution (§. 149).

8) Was die Auffindung der an und für sich oder in löslichen Verbindun gen seltner vorkommenden Chlorsäure, Flusssäure und Kieselsäure und die des Broms betrifft, so verweise ich auf §. 187 am Ende.

## Einfache Verbindungen.

### A. In Wasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

### II. Einer organischen.

### §. 172.

Man setzt zu einem Theilchen der wässrigen Lösung Ammon bis zur schwach alkalischen Reaction, dann Chlorcalcium. Im Falle die Lösung neutral oder nur schwach sauer war, fügt man vor dem Zusatze des Chlorcalciums Chlorammonium zu.

a) Es entsteht kein Niederschlag, auch nicht nach dem Umschütteln und nach Verlauf einiger Minuten. Abwesenheit der Oxalsäure und Weinsteinsäure. Man geht zu §. 172. 2. über.

b) Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt zu einer neuen Probe Kalkwasser im Ueberschuss und fügt alsdann zu dem entstandenen Niederschlage Salmiaklösung.

α) *Der Niederschlag verschwindet:* Weinsteinsäure. Ueberzeugung durch essigsaures Kali, sicherer aber durch das Verhalten des durch Chlorcalcium entstandenen Niederschlages zu Aetznatron oder Aetzkali (§. 152).

β) *Der Niederschlag verschwindet nicht:* Oxalsäure. Ueberzeugung durch concentrirte Schwefelsäure (§. 137).

2) Die Flüssigkeit von 1. a. erhitzt man zum Kochen, erhält sie darin eine Zeit lang und setzt der kochenden Flüssigkeit noch etwas Ammon zu.

a) Sie bleibt klar, keine Citronensäure. Man geht zu §. 172. 3. über.

b) Sie trübt sich und setzt einen Niederschlag ab: Citronensäure.

3) Die Flüssigkeit von 2. a. vermischt man mit Alkohol.

a) Sie bleibt klar: keine Aepfelsäure. Man geht zu §. 172. 4. über.

b) Sie wird gefällt: Aepfelsäure. Man überzeugt sich unter allen Umständen von ihrer Anwesenheit durch essigsaures Bleioxyd (§. 154).

4) Man macht eine Probe der ursprünglichen Lösung, im Falle sie es nicht schon ist, durch Ammon oder Salzsäure ganz neutral und setzt Eisenchloridlösung zu.

a) Es entsteht ein zimmtbrauner oder schmutzig gelber, voluminöser Niederschlag. Man wäscht denselben aus,

erwärmt ihn mit Ammon, filtrirt, engt ein, theilt in zwei Theile und setzt zum einen etwas Salzsäure, zum anderen Alkohol und Chlorbaryum. Entsteht durch erstere ein Niederschlag, so ist Benzoësäure zugegen. Ein Niederschlag mit Chlorbaryum lässt Bernsteinsäure erkennen. Vergl. §. 157 und 158.

b) Es entsteht eine ziemlich intensive tiefrothe Färbung der Flüssigkeit, und bei längerem Kochen scheidet sich ein hellrothbrauner Niederschlag ab. Essigsäure oder Ameisensäure.

Man erwärmt ein Theilchen des zu untersuchenden festen Salzes oder des durch Abdampfen der Flüssigkeit (wenn sie sauer ist, muss zuvor Natron bis zur Neutralität zugesetzt werden) erhaltenen Rückstandes mit Schwefelsäure und Alkohol (§. 160). Geruch nach Essigäther giebt Essigsäure zu erkennen.

Von der Anwesenheit der Ameisensäure, auf welche man schliessen muss, wenn man keine Essigsäure gefunden hat, überzeugt man sich durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid (§. 161).

## Einfache Verbindungen.

### B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

#### Auffindung der Base*).

#### §. 173.

Einen Theil der Lösung in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser verdünnt man mit Wasser **) und verfährt sodann zur Auffindung der Base genau nach §. 170, indem man, im Falle die Auflösung eine salpetersaure ist, bei 1., im Falle sie aber schon Salzsäure enthält, bei 2. beginnt. Dabei ist Folgendes wohl zu beachten: Hat man einen in Wasser löslichen Körper und man bekommt im Laufe der Untersuchung mit Schwefelammonium, nach Neutralisation der vorher zugesetzten oder überhaupt vorhandenen Säure mit Ammon, einen weissen Niederschlag, so kann dieser nur Schwefelzink oder Thonerde sein, wie wir oben §. 170. 3. b. β. cc. gesehen haben. Anders verhält es sich, wenn der Körper in Wasser nicht löslich war, von Salzsäure aber

---

*) Bei diesem Gange ist zugleich auf einige Salze Rücksicht genommen, da man geradezu auf dieselben hingeführt wird.

**) Entsteht beim Zusatz des Wassers eine weisse Trübung oder Fällung, so deutet dieselbe auf Antimon, Wismuth oder Zinn. Vergl. §. 166. 4. Man erwärmt mit Salzsäure, bis die Lösung wieder klar geworden, und geht alsdann zu §. 170. 2. über.

aufgenommen wurde. Es kann nämlich alsdann ein solcher durch Schwefelammonium bei Gegenwart von Salmiak hervorgebrachter weisser Niederschlag auch von einer phosphorsauren alkalischen Erde, sowie von oxalsaurem Kalk, Baryt und Strontian, möglichenfalls auch von der Fluorverbindung *) eines Metalls der alkalischen Erden herrühren. Bekommt man demnach bei Untersuchung einer sauren Lösung unter den angeführten Umständen bei Befolgung des Ganges nach §. 170. bei 3. b. *β*. cc. einen weissen Niederschlag, so verfährt man also:

Man setzt zu einer Probe der ursprünglichen salzsauren Lösung etwas Weinsteinsäure, dann Ammon im Ueberschuss.

1) *Es entsteht kein bleibender Niederschlag:* Abwesenheit der alkalisch erdigen Salze. — Man versetzt eine weitere Probe der ursprünglichen Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss und fügt zu der einen Hälfte der klaren Lösung Chlorammonium, zur anderen Schwefelwasserstoffwasser. Ein Niederschlag durch jenes zeigt Thonerde, durch dieses Zink an. — Ob die Thonerde oder das Zinkoxyd an Phosphorsäure gebunden waren, erfährt man, wenn man zu der mit Weinsteinsäure und Ammon versetzten klaren Probe etwas schwefelsaure Magnesia-Lösung giesst. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist Phosphorsäure vorhanden, (vergl. jedoch §. 135. 12. b.).

2) *Es entsteht ein bleibender Niederschlag:* Anwesenheit eines alkalisch erdigen Salzes. — Man versetzt einen Theil der ursprünglichen Lösung in Salzsäure, nachdem man den grössten Theil der freien Säure mit Natron neutralisirt hat, mit essigsaurem Natron, fügt etwas Chlorcalciumlösung und, falls ein Niederschlag entsteht, etwas freie Essigsäure zu:

   a) *Man erhält einen bleibenden Niederschlag:* Anwesenheit eines oxalsauren Salzes. Man glüht eine Probe der ursprünglichen Substanz gelinde, löst den Rückstand in Salzsäure (Aufbrausen bestätigt die Gegenwart der Oxalsäure) und prüft die Lösung mit Gypssolution auf Baryt und Strontian, mit kleesaurem Ammon auf Kalk (§. 170. 4.).

   b) *Man erhält keinen bleibenden Niederschlag.* — Man setzt zu einer Probe der mit essigsaurem Natron versetzten Flüssigkeit einen Tropfen Eisenchlorid. Die Entstehung eines weissen oder gelblichweissen flockigen Niederschlages bestätigt die Anwesenheit der Phosphorsäure. Die ursprüngliche Lösung prüft man mit Gypssolution auf Baryt und Strontian, mit kleesaurem Ammon (in nicht zu geringer Menge und nach Abstumpfung des grössten Theils der freien Säure) auf Kalk, mit Ammon (Phosphorsäure ist ja schon zugegen) auf Magnesia.

---

*) Auf Fluorverbindungen ist im Gange keine weitere Rücksicht genommen; siehe deshalb §. 187 am Ende.

## Einfache Verbindungen.

### B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

#### I. Einer unorganischen.

§. 174.

1) Chlorsäure kann nicht zugegen sein, denn die chlorsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich; auf Salpetersäure hat man ebenfalls gewöhnlich keine Rücksicht zu nehmen, da sich auch die salpetersauren Salze fast alle in Wasser lösen. Der Ausnahmen sind wenige. Als die am häufigsten vorkommende verdient das basisch salpetersaure Wismuthoxyd erwähnt zu werden. Man überzeugt sich von der Anwesenheit der Salpetersäure in solchen Verbindungen durch Erhitzung mit Kupferfeile und Schwefelsäurehydrat (§ 149). — Wegen der in Wasser unlöslichen Cyanmetalle siehe §. 192.

2) Die arsenige und Arseniksäure, die Kohlensäure, Hydrothionsäure und Chromsäure hat man schon bei der Prüfung auf Basen gefunden, und zwar wurde man auf die letztere durch die gelbe oder rothe Farbe der Verbindung, durch die Chlorentwicklung beim Kochen mit Salzsäure und durch die nachherige Auffindung von Chromoxyd in der Lösung hingewiesen. Die sicherste Methode, sich von der Gegenwart der Chromsäure zu überzeugen, welche sich in allen Fällen anwenden lässt, ist die, dass man die Verbindung mit etwas kohlensaurem Natronkali zusammenschmilzt. Beim Behandeln mit Wasser erhält man eine gelbe Lösung von chromsaurem Alkali, in welcher die Chromsäure mit Blei- oder Silberlösung leicht zu entdecken ist (§. 132).

3) Man kocht eine Probe der Substanz mit Salpetersäure.

a) Entwickelt sich dabei Stickoxydgas, welches sich durch die rothen Dämpfe von salpetriger Säure, die es beim Zusammentreffen mit Luft bildet, zu erkennen giebt, so deutet dies meist ein Schwefelmetall, entwickelt sich Kohlensäure, ein kohlensaures Salz an. Von der Anwesenheit eines Schwefelmetalls überzeugt man sich alsdann leicht, wenn man die salpetersaure Lösung mit Chlorbaryum prüft; sie muss damit einen auch in vielem Wasser nicht löslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt geben. Ebenso sicher erkennt man Schwefelmetalle nach den §. 147 angegebenen Methoden.

b) Entweichen violette Dämpfe, so ist die Verbindung ein Jodmetall. Ueberzeugung durch ein mit Amylum bestrichenes Papier (§. 145).

4) Zu einem Theilchen der salpetersauren Lösung, welche man, im Falle

bei der Behandlung mit Salpetersäure ein darin unlöslicher Rückstand geblieben ist, zuvor filtrirt, setzt man, nach Verdünnung mit Wasser, salpetersaures Silberoxyd; weisser Niederschlag, in Ammon löslich, beim Erhitzen ohne Zersetzung schmelzend: Chlor.

5) Man kocht eine Probe mit Salzsäure, filtrirt, wenn nöthig, und setzt, nach Verdünnung mit Wasser, Chlorbaryum zu; entsteht ein weisser, auch bei Zusatz von viel Wasser nicht verschwindender Niederschlag, so ist die Säure Schwefelsäure.

6) Auf Borsäure prüft man wie oben, §. 171.

7) War von allen bisher genannten Säuren keine zugegen, so hat man Grund, auf die Gegenwart von Phosphorsäure und Oxalsäure oder auch auf die Abwesenheit einer Säure zu schliessen. Im Falle die Phosphorsäure an eine alkalische Erde, an Thonerde oder Zinkoxyd, und die Oxalsäure an Kalk, Baryt oder Strontian gebunden gewesen wäre, hätte man sie schon beim Aufsuchen der Basen erkannt (§. 173), man hat daher jetzt nur nöthig, auf dieselben Rücksicht zu nehmen, wenn die Untersuchung eine andere Basis ergeben hat. Man wendet alsdann zur Prüfung die von den schweren Metallen befreite Flüssigkeit, sei es, dass dieselben aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, sei es, dass sie aus alkalischer durch Schwefelammonium gefällt worden sind, an, und weist die beiden Säuren darin, wie oben §. 171. 4., nach. Wurde mit Schwefelammonium ausgefällt, so ist der durch Gypslösung etwa entstehende Niederschlag abzufiltriren und auszuwaschen, bevor man ihn mit Essigsäure behandelt.

8) Wegen Auffindung des Broms und Fluors siehe §. 187 am Schlusse.

## Einfache Verbindungen.

### B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Säuren lösliche Körper. Auffindung der Säure.

#### II. Einer organischen.

#### §. 175.

1) Man löst eine Probe in möglichst wenig Salzsäure. Bleibt ein Rückstand, so ist dieser durch Erhitzen auf Benzoësäure zu prüfen. Zur Lösung setzt man kohlensaures Natron im Ueberschuss, kocht eine Zeit lang und filtrirt. Man hat jetzt die organische Säure in dem alkalischen Filtrat. Man sättigt dieses daher genau mit Salzsäure und prüft diese Flüssigkeit wie oben §. 172 angegeben. Auf Ameisensäure braucht man nicht Rücksicht zu nehmen, da ihre Salze sämmtlich in Wasser löslich sind.

2) Die Essigsäure findet man in solchen Verbindungen mittelst Schwefelsäure und Alkohol am schnellsten (§. 160).

## Einfache Verbindungen.

### C. In Wasser, in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper. Auffindung der Base und der Säure.

§. 176.

Unter dieser Rubrik betrachten wir hier schwefelsauren Baryt, schwefelsauren Strontian, schwefelsauren Kalk, Kieselerde, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorblei und Chlorsilber, als diejenigen Verbindungen, welche von allen hierher gehörigen allein häufig vorkommen. Hinsichtlich der in diese Classe gehörigen seltner zur Untersuchung kommenden Verbindungen wird auf §. 191, hinsichtlich einfacher Silicate auf §. 193 verwiesen.

Schwefelsaurer Kalk und Chlorblei sind in Wasser nicht unlöslich, schwefelsaures Bleioxyd kann in Salzsäure aufgelöst werden. Diese Verbindungen werden jedoch, da sie so schwer löslich sind, dass man selten eine totale Lösung bekommt, hier nochmals mit abgehandelt, damit dieselben, im Falle sie bei der Untersuchung der wässrigen oder sauren Lösung übersehen worden, hier gefunden werden.

1) Man übergiesst eine ganz geringe Menge der Substanz mit Schwefelammonium.
   a) Sie wird schwarz, deutet auf die Anwesenheit eines Bleisalzes oder des Chlorsilbers. Man digerirt eine etwas grössere Probe der Substanz mit Schwefelammonium eine Zeit lang. Dadurch wird das Metallsalz zersetzt, man erhält ein Schwefelmetall, welches ungelöst bleibt, während sich die Säure des Metallsalzes, mit dem Ammon des Schwefelammoniums verbunden, in der Lösung befindet. Man filtrirt nun ab, löst das ausgewaschene Schwefelmetall in Salpetersäure und prüft mit Schwefelsäure auf Blei, mit Chlorwasserstoffsäure und nachherigem Zusatz von Ammon auf Silber. Im Filtrat prüft man, nachdem man den Ueberschuss des Schwefelammoniums durch Zusatz von Salzsäure und Aufkochen zersetzt hat, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, in einem anderen Theile, nachdem man mit Salpetersäure angesäuert und gekocht hat, mit Silberlösung auf Chlorwasserstoff.
   b) Sie bleibt weiss. Abwesenheit eines schweren Metalloxyds. Man mengt eine kleine Probe der sehr fein geriebenen Substanz mit der vierfachen Quantität kohlensauren Natron-Kali's, giebt in einen kleinen Platintiegel und schmelzt über der Berzelius'schen Spirituslampe.

   *Die geschmolzene Masse kocht man mit Wasser.*

α) *Es erfolgt totale Lösung*: Kieselerde. Man überzeugt sich, indem man die Lösung mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft. Hierdurch geht die Kieselsäure in die unlösliche Modification über. Sie bleibt daher zurück, wenn man die abgedampfte Masse mit Wasser auszieht. Mit Soda giebt sie in guter Löthrohrflamme ein klares Glas (§. 141).

β) *Es bleibt ein weisser Rückstand:* deutet auf eine der schwefelsauren alkalischen Erden. Man filtrirt ab. Im Filtrat erkennt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum, nachdem man mit Salzsäure sauer gemacht und die Lösung mit Wasser verdünnt hat. Den weissen Rückstand (die kohlensaure alkalische Erde) wäscht man sorgfältig aus, löst in wenig verdünnter Salzsäure und prüft die Lösung auf Baryt, Strontian und Kalk, wie oben §. 170. 4. angegeben wurde.

---

# Zusammengesetzte Verbindungen*).

## A. In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche, aber in Salzsäure oder Salpetersäure lösliche Körper.

### Auffindung der Basen **).

### §. 177 ***).

(Behandlung mit Salzsäure: Entdeckung des Silbers, Quecksilberoxyduls, [Bleies].)

Das Schema zur Untersuchung auf die Basen ist für die Verbindungen der Classe I. und II. (s. §. 167) vereinigt, da der Gang in den meisten Fällen derselbe ist. Die Abschnitte, welche sich bloss auf in Wasser unlösliche, in Salzsäure oder Salpetersäure lösliche Körper beziehen, sind zu schnellerer Uebersicht mit Anführungszeichen („—") versehen und können also bei Untersuchung in Wasser löslicher Körper überschlagen werden.

I. Man hat eine rein wässrige Lösung.

Man versetzt dieselbe mit etwas Salzsäure.

1) Sie reagirte vorher sauer oder war neutral.

a) Es entsteht kein Niederschlag, zeigt die Abwesenheit von Silber und Quecksilberoxydul. Man geht zu §. 178 über.

b) Es entsteht ein Niederschlag; man setzt tropfenweise mehr Salzsäure zu, bis die Menge des Niederschlages nicht mehr zunimmt, fügt alsdann noch 6 bis 8 Tropfen Salzsäure weiter hinzu, schüttelt um und filtrirt.

(Der durch Salzsäure entstandene Niederschlag kann sein: Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Chlorblei, ein basisches Antimonsalz, möglicher Weise auch Benzoësäure. Von diesen kann man, wenn genau nach der angegebenen Weise verfahren wurde, nur die drei ersten [etwa auch Benzoësäure, welche jedoch hier nicht berücksichtigt wird] auf dem Filter haben, indem das basische Antimonsalz durch die überschüssig zugesetzte Salzsäure wieder gelöst wurde.)

*) Dieser Ausdruck wird hier und in der Folge für Verbindungen gebraucht, in welchen sämmtliche häufiger vorkommende Basen, Säuren, Metalle und Metalloide vorausgesetzt werden.

**) Vergleiche hierzu die Erklärung im dritten Abschnitte. — Bei dem Gange ist zugleich auf die Arseniksäuren und die phosphorsauren Salze der alkalischen Erden Rücksicht genommen, da ihre Ausmittelung im Wege liegt.

***) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird zweimal mit Wasser ausgewaschen, und das Filtrat sammt den Waschwassern nach §. 178 weiter untersucht.

(Entsteht bei der Vereinigung des ablaufenden Waschwassers mit dem sauren Filtrat eine Trübung (auf Antimon-, Wismuth-, oder Zinnoxydul-Verbindungen hindeutend), so verfährt man nichtsdestoweniger ohne Abänderung des weiteren Verfahrens nach §. 178.)

Mit dem auf dem Filter befindlichen Niederschlage verfährt man in folgender Weise:

α) Man übergiesst ihn auf dem Filter zum dritten Male und zwar mit heissem Wasser und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure auf Blei. (Wenn man keinen Niederschlag bekommt, wird dadurch nur angezeigt, dass in dem durch Salzsäure erhaltenen Niederschlage kein Blei ist, nicht aber, dass überhaupt keins vorhanden, da ja verdünnte Bleilösungen durch Salzsäure nicht gefällt werden.)

β) Man übergiesst den auf dem Filter befindlichen, zum dritten Male ausgewaschenen Niederschlag mit Ammon. Wird er schwarz oder grau, so ist Quecksilberoxydul zugegen.

γ) Die bei β ablaufende ammonhaltige Flüssigkeit versetzt man mit Salpetersäure. Entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, so ist Silber zugegen. (Im Falle Blei im Niederschlage war, erscheint die ammonhaltige Lösung meist trübe von sich ausscheidendem basischem Bleisalz. Dies hat auf die Silberprüfung keinen Einfluss, da sich beim Zusatz der Salpetersäure das basische Bleisalz löst.)

**Die wässrige Lösung reagirte alkalisch.**

a) **Es entsteht durch den Zusatz von Salzsäure bis zur stark sauren Reaction keine Gasentwicklung und kein Niederschlag, oder der entstandene löst sich beim Zusatz von mehr Säure wieder auf.** Man geht zu §. 178 über. — Das mit Anführungszeichen Versehene (sich auf die nicht in Wasser, wohl aber in Säuren löslichen Körper Beziehende) ist zu berücksichtigen.

b) **Es entsteht durch den Zusatz der Salzsäure ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss derselben auch beim Kochen nicht löst.**

α) *Es entwickelt sich zu gleicher Zeit weder Schwefelwasserstoff noch Blausäure.* Man filtrirt ab und verfährt mit dem Filtrate nach §. 178.

aa) Der Niederschlag ist weiss. Er kann alsdann nur Chlorblei, schwefelsaures Bleioxyd oder Chlorsilber sein. Man prüft ihn auf die Basen und Säuren der angeführten Verbindungen nach §. 191 mit Berücksichtigung dessen, dass sich etwa gefundenes Chlorblei oder Chlorsilber erst bei dem Verfahren selbst gebildet haben kann.

bb) Der Niederschlag ist gelb oder orange; so kann er Schwefelarsen (wenn er nicht lange oder nur mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht wurde, auch Schwefelantimon oder Zinnsulfid) sein, welche aufgelöst waren in Ammon, Borax, phosphorsaurem Natron oder einer anderen alkalischen Flüssigkeit, mit Ausnahme alkalischer Schwefel- und Cyan-Metalle. Man prüft denselben nach §. 180.

β) *Es entwickelt sich zu gleicher Zeit Schwefelwasserstoff, aber keine Blausäure*).*

aa) Der Niederschlag ist ein rein weisser von ausgeschiedenem Schwefel. Alsdann ist ein geschwefeltes alkalisches Schwefelmetall vorhanden. Man filtrirt ab und geht zu §. 182 über, mit der Beachtung, dass von den daselbst berücksichtigten Körpern die schweren Metalle nicht vorhanden sein können.

bb) Der Niederschlag ist gefärbt. In dem Falle kann man auf ein metallisches Schwefelsalz, d. h. auf die Verbindung einer alkalischen Schwefelbase mit einem elektronegativen Schwefelmetalle schliessen. Der Niederschlag wird also Schwefelgold, Schwefelplatin, Schwefelzinn, Schwefelantimon oder Schwefelarsen sein. Er könnte jedoch auch aus Quecksilbersulfid, sowie aus Schwefelkupfer bestehen, oder solche enthalten (da ersteres in Schwefelkalium leicht, letzteres in Schwefelammonium ein wenig löslich ist). Man filtrirt ab, verfährt mit dem Filtrat wie im Falle aa; mit dem Niederschlage nach §. 179.

γ) *Es entwickelt sich zu gleicher Zeit Blausäure mit oder ohne Schwefelwasserstoff*, so ist ein alkalisches Cyanmetall und bei gleichzeitiger Schwefelwasserstoffentwicklung auch ein alkalisches Schwefelmetall zugegen. In diesem Falle kann der Niederschlag ausser den in α und β genannten Verbindungen noch viele andere enthalten (z. B. Schwefelnickel, Cyannickel, Cyansilber u. s. w.). Man kocht unter Zusatz von mehr Salzsäure, bis alle Blausäure verjagt ist, und verfährt mit der erhaltenen Lösung oder der von einem etwa gebliebenen Rückstande (welcher nach §. 191 zu untersuchen wäre) abfiltrirten Flüssigkeit nach §. 178.

c) Es entsteht durch den Zusatz von Salzsäure kein bleibender Niederschlag, aber eine Gasentwicklung.

α) *Das entweichende Gas riecht nach Schwefelwasserstoff*, dies deutet auf eine einfache alkalische Schwefelverbindung. Man verfährt wie vorher im Falle b. β. aa.

---

*) Sollte der Geruch des sich unter den angegebenen Umständen entwickelnden Gases über die Abwesenheit oder Gegenwart der Blausäure im Zweifel lassen, so braucht man nur einem andern Pröbchen der Flüssigkeit vor dem Zusatz der Salzsäure etwas chromsaures Kali zuzufügen.

β) *Das entweichende Gas ist geruchlos*, so ist es Kohlensäure, die an ein Alkali gebunden war. Man geht zu §. 178 über.

γ) *Das entweichende Gas riecht nach Cyanwasserstoff* (gleichgültig ob ausserdem Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure sich entwickelt oder nicht), deutet auf ein alkalisches Cyanmetall. Man kocht, bis alle Blausäure verjagt ist, und geht zu §. 178 über.

II. Man hat eine salzsaure Lösung.

Man verfährt mit derselben nach §. 178.

III. Man hat eine salpetersaure Lösung.

Man verdünnt eine kleine Probe mit viel Wasser.

1) Sie bleibt klar, man setzt Salzsäure zu.
   a) *Es entsteht kein Niederschlag.* Abwesenheit von Silber und Quecksilberoxydul. Man verfährt mit der Hauptlösung nach §. 178.
   b) *Es entsteht ein Niederschlag.* Man verfährt mit einem grösseren Theil der Flüssigkeit wie mit der Probe und folgt alsdann der in §. 177. I. 1. b. gegebenen Weisung.
2) Sie wird milchig, Wismuth oder Antimon. Man fügt Weinsäure oder Essigsäure oder beide zu, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden (vergleiche §. 166. 4.), und verfährt wie in §. 177. III. 1.

§. 178*).

(Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Fällung der Metalloxyde der Gruppen V. 2. Abth. u. VI.)

Zu einem *kleinen Theil* der sauren, klaren Lösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, bis der Geruch nach dem Umschütteln deutlich hervortritt, und erwärmt gelinde.

1) Es entsteht kein Niederschlag, auch nicht nach einiger Zeit. Man geht zu §. 182 über, denn Blei, Wismuth, Cadmium, Kupfer, Quecksilber, Gold, Platin, Antimon, Zinn und Arsenik**) sind nicht zugegen***); ausserdem wird auch die Abwesenheit des Eisenoxyds und der Chromsäure dadurch angedeutet.

*) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

**) Um von der Abwesenheit der Arseniksäure vollkommen überzeugt zu sein, muss man die Probe längere Zeit stehen lassen, oder vor dem Zusatz des Schwefelwasserstoffs schweflige Säure zusetzen. Vergl. §. 128. Ob man dazu Grund hat, lehrt die einleitende Prüfung.

***) Wenn die Lösung sehr viel freie Säure enthält, so erhält man oft die Niederschläge erst nach dem Verdünnen mit Wasser.

2) Es entsteht ein Niederschlag.

a) *Er ist rein weiss*, dünn, feinpulverig und verschwindet nicht durch Zusatz von Salzsäure. Es ist ausgeschiedener Schwefel. Er lässt Eisenoxyd vermuthen *). Alle übrigen in §. 178. 1. genannten Metalle können nicht zugegen sein. Man verfährt mit der Hauptlösung nach §. 182.

b) *Er ist gefärbt.*

Man setzt alsdann zum grösseren Theile der sauren oder angesäuerten Lösung Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss, das heisst, bis die Lösung deutlich darnach riecht, und der Niederschlag sich durch weiteren Zusatz nicht vermehrt, erhitzt gelinde, schüttelt einige Zeit sehr stark, filtrirt ab, bewahrt das Filtrat (welches die vorhandenen Oxyde der Gruppe I — IV enthält) zur weiteren Untersuchung nach §. 182 auf, den Niederschlag aber (der die Schwefelverbindungen der vorhandenen Metalle der Gruppe V und VI enthält) wäscht man sorgfältig aus.

In manchen Fällen, ganz besonders aber, wenn man Grund hat, Arsenik zu vermuthen, ist es zweckmässiger, Schwefelwasserstoffgas durch die mit Wasser verdünnte Lösung streichen zu lassen.

Ist der Niederschlag gelb, so ist sein Hauptbestandtheil Schwefelarsen, Zinnsulfid oder Schwefelcadmium; ist er orangefarben, so wird dadurch Schwefelantimon angedeutet; ist er braun oder schwarz, so muss wenigstens eins der folgenden Oxyde zugegen sein: Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Platinoxyd, Zinnoxydul. Da aber auch in einem gelben Niederschlage kleine Antheile eines orangefarbenen, braunen, ja selbst schwarzen Niederschlages enthalten sein können, ohne dass man es dem Niederschlage an seiner Farbe mit Bestimmtheit ansehen kann, so geht man stets am sichersten, wenn man bei der Untersuchung jedes durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlages alle in §. 178. 1. genannten Metalle voraussetzt und demgemäss so verfährt, wie es der folgende Paragraph vorschreibt.

## §. 179.

(Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlages mit Schwefelammonium, Trennung der Gruppe V., 2. Abth. von der Gruppe VI.)

Man bringt ein kleines Theilchen des durch Schwefelwasserstoff in der angesäuerten Lösung entstandenen Nie-

*) Bei Gegenwart von schwefliger Säure, Jodsäure, Bromsäure, welche wir nicht in den analytischen Gang aufgenommen haben, wie auch bei der der Chromsäure und Chlorsäure und des freien Chlors wird gleichfalls Schwefel ausgeschieden. Bei Gegenwart von Chromsäure ist die Ausscheidung des Schwefels von einer Reduction derselben zu Oxyd begleitet, in Folge welcher die rothgelbe Farbe der Lösung in eine grüne übergeht (vergl. §. 132). — Der *in der grünen* Lösung suspendirte weisse Schwefel erscheint anfangs wie ein *grüner* Niederschlag und führt Anfänger häufig irre.

derschlages in ein Proberöhrchen*), setzt ein wenig Wasser und 3 oder 4 Tropfen gelbes Schwefelammonium zu und erwärmt eine kurze Zeit lang gelinde**).

1) Der Niederschlag löst sich in Schwefelammonium (respect. Schwefelnatrium) ganz auf; Abwesenheit der Metalle der Gruppe V (Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber). Man verfährt mit dem Reste des Niederschlages (von welchem man ein Theilchen mit Schwefelammonium digerirt hatte) nach §. 180. (War der Schwefelwasserstoffniederschlag so gering, dass man seine ganze Menge zur Behandlung mit Schwefelammonium verwenden musste, so schlägt man die Schwefelammoniumlösung durch Zusatz von Salzsäure nieder, filtrirt und verfährt mit dem so wieder erhaltenen Niederschlage, nachdem er ausgewaschen ist, nach §. 180.)

2) Er löst sich nicht oder nicht vollständig. Man verdünnt mit 4 bis 5 Theilen Wasser, filtrirt die Flüssigkeit ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure im geringen Ueberschuss.

   a) Es entsteht bloss eine rein weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel. Abwesenheit der Metalle der Gruppe VI (Gold, Platin, Zinn, Antimon, Arsen)***). Man verfährt mit dem Rest des Niederschlages (von dem man ein Theilchen mit Schwefelammonium) digerirt hatte) nach §. 181.

   b) Es entsteht ein gefärbter Niederschlag. Man verfährt mit dem ganzen durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlage

---

*) Ist der Niederschlag einigermaassen bedeutend, so kann dies mittelst eines kleinen Spatels von Platin oder Horn leicht geschehen, ist er dagegen sehr gering, so stösst man die Spitze des Filters durch und spritzt den Niederschlag mit der Spritzflasche in das untergestellte Proberöhrchen.

**) Wenn in der Lösung Kupfer vorhanden ist, was meist schon ihre Farbe, mit Sicherheit aber eine vorläufige Probe mit einem blanken Eisenstäbchen (vergl. §. 116. 9.) zu erkennen giebt, so muss anstatt des Schwefelammoniums, in welchem das Schwefelkupfer nicht ganz unlöslich ist (siehe §. 116. 4.), Schwefelnatriumlösung genommen und der Schwefelniederschlag damit gekocht werden. Enthält jedoch eine Flüssigkeit neben Kupfer Quecksilberoxyd (dessen Anwesenheit man fast immer schon beim Zusatz des Schwefelwasserstoffwassers aus den mannigfachen Farbenveränderungen des Niederschlages [§. 115. 3.], im Zweifelsfalle durch eine vorläufige Probe mit Zinnchlorür in der mit Salzsäure angesäuerten ursprünglichen Lösung, zu erkennen vermag), so muss, obgleich alsdann die Trennung der Schwefelmetalle der Antimongruppe vom Kupfersulfid nicht ganz vollständig ist, doch Schwefelammonium genommen werden, weil sich das Quecksilbersulfid in Schwefelnatrium lösen und so die weitere Untersuchung der Schwefelmetalle aus der Antimongruppe erschweren würde.

***) Dass dieser Schluss unsicher wird, wenn man den Schwefelwasserstoff-Niederschlag statt mit einer kleinen, mit einer grösseren Menge Schwefelammoniums behandelt hat, liegt auf der Hand; denn es scheidet sich in dem Fall so viel Schwefel aus, dass eine zugleich niedergeschlagene Spur Schwefelarsen oder Zinnsulfid nicht wahrzunehmen ist.

wie mit der Probe, d. h. man digerirt ihn mit gelbem Schwefelammonium, beziehungsweise Schwefelnatrium, lässt absitzen, giesst die überstehende Flüssigkeit auf ein Filter, digerirt den im Röhrchen bleibenden Rückstand nochmals mit gelbem Schwefelammonium (resp. Schwefelnatrium) und filtrirt ab. Der Rückstand (die Schwefelmetalle der Gruppe V) wird ausgewaschen und zur weiteren Untersuchung nach §. 181 aufbewahrt *). Die Lösung aber (welche die Metalle der Gruppe VI in der Form von Sulfosalzen enthält) verdünnt man mit Wasser, setzt Salzsäure zu bis zur schwach sauren Reaction, erwärmt gelinde, filtrirt den entstandenen Niederschlag, welcher die Schwefelmetalle der Gruppe VI, gemengt mit Schwefel, enthält, ab, wäscht vollständig aus und verfährt damit nach dem folgenden Paragraphen.

## §. 180.

(Ermittlung der Metalle der Gruppe VI: Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Platin.)

Ist der durch Salzsäure in der schwefelammonium- oder schwefelnatrium-haltigen Lösung hervorgebrachte Niederschlag rein gelb, so deutet dies vorzugsweise auf Arsen und Zinn; ist er deutlich orangegelb, so ist jedenfalls Antimon zugegen; ist er braun oder schwarz, so weist dies auf Platin oder Gold hin.

Mehr als dies lässt sich aus der Farbe des Niederschlages mit Gewissheit nicht erschliessen, und will man daher sicher gehen, so muss man auch einen gelben Niederschlag auf Antimon, Gold und Platin prüfen, denn kleine Mengen derselben werden von einer grossen Quantität Schwefelzinns oder Schwefelarsens völlig verdeckt. Man verfährt deshalb also:

Man erhitzt ein wenig des Niederschlags auf dem Deckel eines Porzellantiegels, auf einem Porzellan- oder Glasscherben **).

1) Es bleibt kein fixer Rückstand. Muthmassliche Anwesenheit des Arsens, Abwesenheit der übrigen Metalle der Gruppe VI. Ueberzeugung durch Reduction des abfiltrirten Niederschlages mit Cyankalium und Soda (§. 127). Ob das Arsen als arsenige oder als Arsensäure zugegen war, erforscht man nach der §. 129 angegebenen Methode.
2) Es bleibt ein fixer Rückstand. In dem Falle ist auf alle Me-

*) Setzt sich der in der schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit suspendirte, darin unlösliche Niederschlag leicht ab, so bringt man ihn nicht auf das Filter und wäscht ihn durch Decantiren aus. Setzt er sich hingegen schwer ab, so bringt man ihn mit auf das Filter, wäscht ihn aus, stösst alsdann ein Loch in die Spitze des Filters, spritzt ihn mit der Spritzflasche in ein Porzellanschälchen, erwärmt gelinde, wodurch er sich leichter absetzt und giesst alsdann das überstehende Wasser ab.

**) *Dass man* diese Vorprüfung unterlassen kann, wenn der Niederschlag eine *andere als* eine gelbe Farbe hat, liegt auf der Hand.

talle der Gruppe VI Rücksicht zu nehmen. Man trocknet den Rest des Niederschlages auf dem Filter völlig, reibt denselben mit etwa 1 Thl. wasserfreiem kohlensaurem Natron und 1 Thl. salpetersaurem Natron zusammen und trägt das Gemenge in kleinen Portionen in ein Porzellantiegelchen, in welchem man zuvor 2 Thle. salpetersaures Natron zum Schmelzen erhitzt hat*). —

Nach dem Erkalten weicht man die geschmolzene Masse mit kaltem Wasser auf, filtrirt den unlöslichen Rückstand (welcher bei Anwesenheit von Antimon, Zinn, Gold oder Platin geblieben sein muss) ab und wäscht ihn mit einer Mischung von etwa gleichen Theilen Wasser und Weingeist gut aus. (Letzterer wird zugesetzt, um der Zersetzung und Lösung des antimonsauren Natrons vorzubeugen. — Das Waschwasser lässt man nicht zu dem Filtrat laufen.) Filtrat und Rückstand werden nun folgendermaassen geprüft.

a) Untersuchung des Filtrats auf Arsen (welches darin als arsensaures Natron enthalten sein muss). Man theilt die Flüssigkeit in zwei Theile, setzt zum einen sehr behutsam stark verdünnte Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction und erhitzt**). Zu der angesäuerten Lösung setzt man alsdann salpetersaures Silberoxyd in nicht zu geringer Menge, filtrirt, im Falle sich etwas Chlorsilber ausscheiden sollte (was immer eintritt, wenn die Reagentien nicht absolut rein waren und der Niederschlag nicht vollkommen ausgewaschen wurde), giesst auf das Filtrat am Rande des schief zu haltenden Röhrchens hinab eine Schicht ganz verdünntes Ammon (ein Theil gewöhnliches Ammon, zwanzig Theile Wasser) und lässt, ohne zu schütteln, eine Zeit lang stehen. Ein entstehender rothbrauner Niederschlag, der an der Berührungsfläche der beiden Schichten wolkenartig erscheint (er kann weit leichter bei auffallendem, als bei durchfallendem Lichte wahrgenommen werden), zeigt Arsen an.

---

*) Ist die Menge des Niederschlages so klein, dass diese Operation nicht gut ausgeführt werden kann, so schneidet man das Filter sammt dem Niederschlage nach dem Trocknen in kleine Stückchen, reibt diese mit etwas Soda und salpetersaurem Natron zusammen und trägt alsdann sowohl das Pulver, als die Papierstückchen in das schmelzende salpetersaure Natron. — Besser ist jedoch in solchem Falle, sich sogleich eine grössere Menge des Niederschlages zu verschaffen, weil man sonst nur schwache Hoffnung hegen kann, alle vorhandenen Metalle der Gruppe VI mit Sicherheit nachzuweisen. — Wären alle Schwefelmetalle der sechsten Gruppe vorhanden gewesen, so würde die geschmolzene Masse aus antimonsaurem und arsensaurem Natron, Zinnoxyd, metallischem Gold und Platin, schwefelsaurem, kohlensaurem und salpetersaurem Natron bestehen.

**) Beim Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure kann sich, wenn man ein wenig viel Soda genommen oder sehr stark erhitzt hatte, ein geringer Niederschlag (Zinnoxydhydrat) ausscheiden. Man kann ihn abfiltriren und ebenso wie den *ungelösten Rückstand* prüfen.

Ist dasselbe in einiger Menge vorhanden, so wird, wenn man die freie Salpetersäure der Lösung unter Umrühren mit Ammon genau sättigt, durch den entstehenden Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd die ganze Flüssigkeit bräunlichroth.

Zur weiteren Prüfung auf Arsen fällt man den zweiten Theil des Filtrats mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, filtrirt den Niederschlag (der aus schwefelsaurem, kohlensaurem und — bei Anwesenheit von Arsen — arsensaurem Bleioxyd besteht) ab, lässt ihn zwischen Fliesspapier etwas abtrocknen und setzt ihn sodann auf Kohle der inneren Löthrohrflamme aus. Man bekommt, im Falle Arsen zugegen ist, ein arsenhaltiges Bleikorn, welches den knoblauchartigen Arsengeruch sehr lange und anhaltend entwickelt, so oft man die innere Löthrohrflamme darauf wirken lässt. — Zu weiterer Bestätigung muss das Arsen auf irgend eine Art in metallischer Form dargestellt werden. Vergleiche §. 127 und §. 128. Ob es in der Verbindung als arsenige oder als Arsenik-Säure vorhanden war, erforscht man nach der §. 129 am Ende angegebenen Methode.

b) Untersuchung des Rückstandes auf Antimon, Zinn, Gold, Platin. (Da das Antimon als weisses, pulveriges antimonsaures Natron, das Zinn als weisses flockiges Zinnoxyd, das Gold und Platin in metallischem Zustande in dem Rückstande enthalten sein müssen, so gestattet das Aussehen desselben schon andeutende Schlüsse auf seine Natur.)

Man kocht denselben mit concentrirter Natronlauge, fügt alsdann eine dem Raum nach etwa gleiche Menge Weingeist zu und lässt eine halbe Stunde stehen. — Unter diesen Umständen bleiben antimonsaures Natron, Gold und Platin ungelöst, während etwaiges Zinnoxyd in die alkalische Lösung übergeht. —

Man filtrirt ab, wäscht mit einer Mischung von 1 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist aus (das Waschwasser lässt man nicht zum Filtrat laufen) und prüft nun

α) *das alkalische Filtrat* auf Zinn, indem man mit Salzsäure ansäuert, den Weingeist abdunstet, Schwefelwasserstoffwasser zusetzt und erwärmt. — Gelber Niederschlag: Zinn. — Zu näherer Prüfung verwandelt man den Niederschlag von Schwefelzinn mit Cyankalium und Soda vor dem Löthrohr in metallisches Zinn. Ob das Zinn in der untersuchten Substanz als Oxydul zugegen war, findet man, indem man ein Pröbchen der ursprünglichen Lösung in Wasser oder Salzsäure mit Quecksilberchlorid prüft (§. 125).

β) *Den unlöslichen Rückstand* kocht man mit Salzsäure, unter Zusatz von etwas Weinsteinsäure, setzt zu der (nöthigenfalls filtrirten) Flüssigkeit Schwefelwasserstoffwasser und erwärmt. Orangerother Niederschlag: Antimon. — Blieb beim Kochen des Niederschlags mit Salzsäure ein schwerer unlöslicher Rückstand, so ist derselbe auf Gold und Platin zu prüfen. Man erwärmt ihn zu dem Behuf mit Königswasser und versetzt

aa) eine Probe der Lösung mit Zinnchlorür. Röthlichbrauner oder purpurfarbener Niederschlag zeigt Gold. Ueberzeugung durch Prüfung einer zweiten Probe oder auch der ursprünglichen Lösung mit schwefelsaurer Eisenoxydullösung (§. 121).

bb) Den Rest der Lösung verdampft man unter Zusatz von etwas Chlorkalium und setzt zum Rückstand Weingeist. Gelber Niederschlag: Platin.

## §. 181.

(Ermittlung der Metalloxyde der Gruppe V, zweite Abtheilung: Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Quecksilberoxyd.)

Der Niederschlag, welcher durch Schwefelammonium nicht aufgelöst worden ist, wird, nach dem Auswaschen, mit Salpetersäure gekocht. Es geschieht dies am besten in einer kleinen Porzellanschale. Man rührt dabei mit einem Glasstäbchen fortwährend um.

1) Er löst sich auf und in der Flüssigkeit schwimmt nur der ausgeschiedene, leichte, flockige, gelbe Schwefel: deutet auf Abwesenheit von Quecksilber. — Cadmium, Kupfer, Blei und Wismuth können zugegen sein. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und verfährt mit der Flüssigkeit (nachdem man sie, im Falle allzuviel Salpetersäure zugegen sein sollte, von dem grössten Theile derselben durch Abdampfen befreit hat) folgendermaassen:

Man setzt zu einer Probe derselben verdünnte Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge, erwärmt und lässt längere Zeit stehen.

a) Es entsteht kein Niederschlag. Abwesenheit von Blei. Man versetzt den Rest der Flüssigkeit mit Ammon im Ueberschuss und erwärmt.

*α) Es entsteht kein Niederschlag.* Abwesenheit von Wismuth. — Ist die Flüssigkeit blau, so ist die Gegenwart des Kupfers erwiesen; sehr geringe Spuren von Kupfer könnten jedoch übersehen werden, wenn man bloss die Färbung der ammonhaltigen Flüssigkeit berücksichtigen würde. — Um in dieser Beziehung sicher zu gehen und zur Prüfung auf Cadmium, dampft man daher die ammonhaltige Lösung fast zur Trockne ein, setzt ein wenig Essigsäure und, wenn nöthig, etwas Wasser zu und prüft

aa) ein Theilchen mit Ferrocyankalium auf Kupfer. Rothbrauner Niederschlag, oder bei sehr geringen Mengen bräunlich hellrothe Trübung zeigt Kupfer.

bb) Den Rest versetzt man mit Schwefelwasserstoffwasser bis zum Vorwalten. Gelber Niederschlag: Cadmium. Lässt sich wegen gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer der Niederschlag von Schwefelcadmium nicht oder nicht deutlich erkennen, so lässt man den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Nieder-

schlag sich absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab und fügt zum Niederschlag Cyankaliumlösung, bis das Schwefelkupfer gelöst ist. Bleibt ein gelber Niederschlag ungelöst, so ist Cadmium zugegen, im andern Falle nicht.

β) *Es entsteht ein Niederschlag.* Anwesenheit von Wismuth. Man filtrirt denselben ab, verfährt mit dem Filtrat zur Prüfung auf Kupfer und Cadmium nach α; — mit dem ausgewaschenen Niederschlag aber zur näheren Prüfung auf Wismuth, also: Man trocknet das Filter zwischen Fliesspapier etwas, nimmt den feuchten Niederschlag mit einem Platinspatel oder mit einem Messer ab, löst ihn in einem Uhrglase in einer möglichst kleinen Menge Salzsäure und fügt sodann Wasser in nicht zu geringer Menge zu. — Milchige Trübung bestätigt die Anwesenheit des Wismuths.

b) Es entsteht ein Niederschlag. Anwesenheit von Blei. Man verfährt mit der gesammten Flüssigkeit wie mit der Probe, filtrirt den Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd ab, und verfährt mit dem Filtrate zur Prüfung auf Wismuth, Kupfer und Cadmium nach a *).

2) Der Niederschlag der Schwefelmetalle löst sich in der kochenden Salpetersäure nicht vollkommen auf, sondern es bleibt ausser dem oben schwimmenden Schwefel ein Niederschlag zurück. Wahrscheinlich (wenn der Niederschlag schwer und schwarz ist, fast mit Gewissheit) Quecksilberoxyd. Man lässt absitzen, filtrirt die noch auf Cadmium, Kupfer, Blei und Wismuth zu untersuchende Flüssigkeit ab, versetzt ein kleines Pröbchen davon mit viel Schwefelwasserstoffwasser und verfährt, im Falle ein Niederschlag oder eine Färbung entsteht, mit dem Reste des Filtrats nach §. 181. 1.

Den Rückstand wäscht man aus, löst ihn durch Erwärmen mit etwas Königswasser, setzt so viel Ammon zu, dass die Lösung nur noch schwach sauer reagirt, und bringt einen Tropfen derselben auf blankes Kupferblech. Ist Quecksilber zugegen, so entsteht dadurch auf dem Kupfer nach einiger Zeit ein weisser Fleck, der gerieben metallisch glänzt und beim Erhitzen verschwindet. — Oder man verdampft die Lösung in Königswasser unter Zusatz von Salzsäure bis fast zur Trockne, verdünnt mit etwas Wasser und setzt Zinnchlorür zu. Ein im Anfang weisser, bei Ueberschuss von Zinnchlorür grau werdender Niederschlag lässt die Anwesenheit des Quecksilberoxyds mit Sicherheit erkennen **).

---

*) Wegen eines andern Ganges zur Unterscheidung des Cadmiums, Kupfers, Bleies und Wismuths siehe der zweiten Abtheilung dritten Abschnitt, Zusätze und Bemerkungen zu §. 181.

**) Hat man mit einer wässrigen oder mit einer Lösung in ganz verdünnter *Salzsäure* zu thun, so war es als solches in der ursprünglichen Substanz

## §. 182.

(Fällung mit Schwefelammonium, Abscheidung und Ermittlung der Oxyde der Gruppe III und IV: Thonerde, Chromoxyd, — Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxyde, — sowie der phosphorsauren alkalischen Erden.)

Ein *Theilchen* der Flüssigkeit, in welcher Schwefelwasserstoffwasser keinen Niederschlag hervorgebracht hat (§. 178. 1.), oder die von dem entstandenen abfiltrirt ist, versetzt man mit Ammon bis zur alkalischen Reaction, dann (gleichgültig ob durch Ammon ein Niederschlag entstanden ist oder nicht) mit Schwefelammonium.

Im Falle wenig Salzsäure zugegen gewesen ist, also wenig Chlorammonium entstand, fügt man eine Lösung dieses Salzes in nicht zu geringem Maasse zu, bevor man mit Ammon und Schwefelammonium versetzt.

a) Es entsteht kein Niederschlag. Man geht zu §. 183 über, denn Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Mangan, Chromoxyd, Thonerde, — „phosphorsaure alkalische Erden, oxalsaurer Kalk, Baryt und Strontian, sowie Fluorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden“ sind nicht zugegen *).

b) Es entsteht ein Niederschlag.

Man verfährt mit der gesammten Flüssigkeit wie mit der Probe.

1) Der Niederschlag ist rein weiss: Abwesenheit von Eisen, Kobalt, Nickel. Auf alle übrigen in §. 182. a. genannten Metalle „und Verbindungen“ muss Rücksicht genommen werden, da die wenig intensiven Farben des Schwefelmangans und Chromoxydhydrats in einer grösseren Menge eines weissen Niederschlages verschwinden. Man filtrirt ab, hebt das die Oxyde der Gruppe II und I enthaltende Filtrat zur weiteren Untersuchung nach §. 183 auf, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in einer kleinen Schale durch Erwärmen mit möglichst wenig Salzsäure auf, kocht — soferne sich hierbei Schwefelwasserstoff entwickelt — bis dieser völlig entwichen, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, setzt dann Natronlauge im Ueberschuss zu, erhitzt zum Kochen und erhält einige Zeit darin.

---

vorhanden. Ist die Lösung aber eine durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder durch Erhitzen mit Salpetersäure bereitete, so kann es sich sehr leicht erst aus Oxydul gebildet haben.

*) Auf die Fluorverbindungen, sowie auf die oxalsauren alkalischen Erden ist im obigen Gange, um denselben zu vereinfachen, keine specielle Rücksicht genommen worden. Glaubt man auf ihre Anwesenheit schliessen zu können, so geben in Bezug auf erstere die Reactionen §. 138. 5. oder 6. Gewissheit. Auf Oxalsäure prüft man am einfachsten, indem man eine Probe der ursprünglichen Substanz mit kohlensaurer Natronlösung eine Zeit lang kocht, heiss abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure sauer macht und mit Gypslösung prüft §. 137. 5.

a) Der entstandene Niederschlag hat sich im Ueberschuss der Natronlauge vollständig gelöst. Abwesenheit der phosphorsauren alkalischen Erden, des Mangans und Chroms, Anwesenheit von Thonerde („vielleicht phosphorsaurer") oder Zinkoxyd. Man prüft eine Probe der alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser auf Zink, den Rest säuert man mit Salzsäure an und setzt Ammon im mässigen Ueberschuss zu. Weisser Niederschlag zeigt Thonerde. Ob mit derselben Phosphorsäure verbunden ist, erforscht man am einfachsten, indem man den Thonerdeniederschlag in Salzsäure löst und die Lösung in kleinen Portionen zu einer mit Salzsäure zum Kochen erhitzten, farblosen und klaren Lösung von molybdänsaurem Ammon setzt. Gelber Niederschlag oder — bei sehr kleinen Mengen — gelbe Färbung zeigt Phosphorsäure *).

b) Der entstandene Niederschlag hat sich im Ueberschuss der Natronlauge nicht, oder nicht vollständig gelöst. Man filtrirt ab und prüft das *Filtrat* nach a auf Zinkoxyd, Thonerde „und betreffendenfalls auf mit letzterer verbundene Phosphorsäure". —

Den *Niederschlag* aber behandelt man also:

α) Ein Theilchen prüft man vor dem Löthrohre mit Soda auf Mangan (§. 103. 8.).

β) Ein zweites (soferne die ursprüngliche Lösung grün, gelb, violett oder roth war) durch Zusammenschmelzen mit Soda und salpetersaurem Kali oder Natron auf Chrom (§. 99. 6.).

γ) „Den Rest löst man in möglichst wenig Salzsäure (sollte man etwas zuviel angewendet haben, so neutralisirt man fast mit kohlensaurem Natron), und setzt zu einem Theil mittelst eines eingetauchten Glasstabes eine Spur Eisenchloridlösung, dann essigsaures Natron im Ueberschuss" **).

aa) *Die Flüssigkeit bleibt klar:* Abwesenheit der Phosphorsäure. Man mischt den Rest der Flüssigkeit ***), nach Uebersättigung

*) Dieser Schluss ist jedoch, wegen der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Reaction, nur dann richtig, wenn man sich, ebenfalls durch Prüfung mittelst molybdänsauren Ammons, bestimmt überzeugt hat, dass die kohlensaure und kaustische Natronlauge gänzlich phosphorsäurefrei sind. Ist dies nicht der Fall, oder ist man nicht im Besitze von molybdänsaurem Ammon, so weist man die Phosphorsäure in der phosphorsauren Thonerde nach einer der beiden in §. 135 angeführten Methoden nach.

**) Dass man auch hier die Prüfung auf Phosphorsäure sehr zweckmässig mit molybdänsaurem Ammon vornehmen kann, braucht kaum erwähnt zu werden.

***) Diese Flüssigkeit kann sehr leicht geringe Mengen von alkalischen Erden auch dann enthalten, wenn Phosphorsäure, Oxalsäure etc. nicht vorhanden sind, indem sich mit der Thonerde stets etwas Magnesia (wenn wenig der letzteren vorhanden, manchmal alle) niederschlägt, und indem sich durch *Einwirkung* der Kohlensäure der Luft auch kleine Mengen der anderen *alkalischen* Erden im Schwefelammoniumniederschlage befinden können.

derselben mit Ammon, zu dem von dem Schwefelammoniumniederschlage abfiltrirten Filtrat und geht zur Untersuchung desselben, demnach zu §. 183 über. — (Bei Anwesenheit von Chromoxyd muss nach Zusatz des Ammons und nach vorhergegangenem Erhitzen abfiltrirt werden, und bei Anwesenheit von Mangan ist dieses mit Schwefelammonium auszufällen.)

bb) „*Man erhält einen flockigen, gelblich weissen Niederschlag: Phosphorsäure.* Man verfährt mit der gesammten Lösung wie mit der Probe und fügt so viel Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit (in Folge sich bildenden essigsauren Eisenoxyds) anfängt roth zu werden, kocht, filtrirt das mit basisch essigsaurem Eisenoxyd gemengte phosphorsaure Eisenoxyd ab, und prüft das Filtrat auf die mit der Phosphorsäure verbunden gewesenen alkalischen Erden nach der in §. 183 angegebenen Methode, nachdem man zuvor, im Falle Mangan vorhanden ist, dieses nach Zusatz von Ammon mit Schwefelammonium ausgefällt hat. — In dem die Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd enthaltenden Niederschlage lässt sich erstere leicht nachweisen, wenn man denselben in Salzsäure löst, Ammon, dann Schwefelammonium zusetzt, filtrirt und das Filtrat mit Magnesiasalz prüft.“

2) Der durch Schwefelammonium entstandene Niederschlag ist nicht weiss; deutet auf Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt oder Nickel. Ist er schwarz oder neigt er sich in's Schwarze, so ist eins der drei letzten Metalle zugegen. Jedenfalls muss auf alle in §. 182. a. genannten Metalle „und Verbindungen“ Rücksicht genommen werden. Man filtrirt ab, bewahrt das die Oxyde der Gruppen II und I enthaltende Filtrat zur weiteren Untersuchung nach §. 183 auf, wäscht den Niederschlag sorgfältig mit Wasser, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, aus und übergiesst ihn dann (nachdem man ihn mit einem Spatel oder mittelst Durchspritzens vom Filter entfernt hat) mit kalter ziemlich verdünnter Salzsäure in mässigem Ueberschuss.

a) Er löst sich darin vollständig (bis etwa auf etwas ausgeschiedenen Schwefel): wahrscheinliche Abwesenheit des Kobalts und Nickels. —

Man filtrirt, im Falle es nöthig ist, kocht bis der Schwefelwasserstoff vollständig verjagt ist, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, fügt alsdann Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt den jedenfalls gebliebenen unlöslichen Niederschlag ab, wäscht ihn aus und geht nun erst zur Untersuchung des Filtrates, dann zur Prüfung des Niederschlages über.

$\alpha$) Von dem *Filtrat* prüft man ein Theilchen mit Schwefelwasserstoff *auf Zink*, — den Rest nach Ansäuern mit Salzsäure und

Kochen mit etwas chlorsaurem Kali *) mit Ammon auf Thonerde. — „Ob etwa gefundene Thonerde Phosphorsäure enthält, erforscht man nach §. 182. 1. a.“

*β*) Ehe man die Untersuchung des *Niederschlages* beginnen kann, ist folgende Vorfrage zu erledigen:

War die ursprüngliche Lösung grün, gelb, violett oder roth und hat man sonach und nach der vorläufigen Prüfung Grund, auf Chrom Rücksicht zu nehmen? Je nach Umständen verfährt man alsdann nach aa oder bb.

aa) Man hat nicht Grund, auf Chrom Rücksicht zu nehmen. Man prüft nun zunächst eine kleine Probe mit kohlensaurem Natron in der äusseren Löthrohrflamme auf Mangan. Den Rest löst man in Salzsäure und prüft ein kleines Pröbchen der Lösung, nachdem man zuvor einen Tropfen Salpetersäure zugesetzt und gekocht hat, mit Schwefelcyankalium oder Ferrocyankalium auf Eisen. — „Eine zweite Probe der Lösung erhitzt man, soferne sie durch Eisenchlorid gelb gefärbt erscheint, mit schwefligsaurem Natron**) bis zur vollständigen Entfärbung (Reduction des Eisenchlorids zu Eisenchlorür), sättigt fast mit kohlensaurem Natron, fügt dann essigsaures Natron in nicht zu geringer Menge und eine Spur Eisenchlorid zu.“

*αα*) *Es entsteht kein Niederschlag*: Abwesenheit der Phosphorsäure. In dem Falle ist die Analyse des in Arbeit befindlichen Niederschlags fertig, wenn es sich nicht um grosse Genauigkeit handelt. — Ist dagegen letzteres der Fall, so hat man noch auf Spuren von Kobalt, Nickel und Zink, sowie auf geringe Mengen von mit dem Schwefelammoniumniederschlag etwa niedergefallener Magnesia zu prüfen. — Man kocht zu dem Behufe den Rest der salzsauren Lösung mit Salpetersäure, sättigt fast mit kohlensaurem Natron, fügt kohlensauren Baryt im Ueberschuss zu und lässt eine Zeit lang in sehr gelinder Wärme unter öfterem Umrühren stehen. — Man filtrirt alsdann den alles Eisen enthaltenden Niederschlag ab, fällt aus dem Filtrat den Baryt mit Schwefelsäure, filtrirt, übersättigt mit Ammon und prüft ein Theilchen mit Schwefelammonium, den Rest oder — falls durch

*) Das Kochen mit chlorsaurem Kali hat den Zweck, die organische Materie zu zerstören, welche durch die alkalische Flüssigkeit aus dem Filter aufgenommen wird und die Fällung der Thonerde theilweise oder (bei kleinen Mengen der letzteren) ganz verhindert.

**) Anstatt mit schwefligsaurem Natron kann man auch das vorhandene Eisenchlorid durch Kochen mit Schwefelwasserstoffwasser reduciren. In dem Falle ist der ausgeschiedene Schwefel abzufiltriren, ehe man mit der Prüfung fortfährt.

Schwefelammonium ein Niederschlag entstand (in welchem Falle die gesammte Flüssigkeit damit zu versetzen ist) — das von dem Niederschlage getrennte Filtrat mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia. — Hatte Schwefelammonium einen Niederschlag erzeugt, so behandelt man denselben mit stark verdünnter Salzsäure. Bleibt auch hier kein schwarzer Rückstand, so kann man von der Abwesenheit des Nickels und Kobalts überzeugt sein. Bleibt einer, so ist er nach §. 182. 2. b. zu untersuchen. — Die salzsaure Lösung, welche alles etwa vorhandene Mangan enthalten muss und ausserdem Spuren von Zink enthalten kann, kocht man bis zur völligen Verjagung des Schwefelwasserstoffs, versetzt mit überschüssiger Natronlauge, kocht und prüft den Rückstand vor dem Löthrohr auf Mangan (soferne man es früher nicht deutlich genug erkannt hätte), die Lösung mit Schwefelwasserstoff auf Zink.

ββ) „*Es entsteht ein Niederschlag:* Phosphorsäure. Man verfährt mit der gesammten Lösung, wie mit der Probe, fügt alsdann mehr Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit anfängt roth zu werden, kocht, filtrirt den alle Phosphorsäure enthaltenden Niederschlag (in welchem dieselbe erforderlichenfalls nach der in §. 182. 1. b. γ. bb. angegebenen Methode nochmals nachgewiesen werden kann) ab, fällt das Filtrat nach Zusatz von Ammon mit Schwefelammonium und prüft die von dem etwa entstehenden Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit auf die sämmtlichen, mit Phosphorsäure in Verbindung gewesenen alkalischen Erden nach §. 183; den durch Schwefelammonium etwa entstandenen Niederschlag aber (der dasjenige Eisen, welches als Oxydul in der mit essigsaurem Natron gekochten Flüssigkeit enthalten war, sowie alles Mangan und ausserdem noch etwaige Spuren von Kobalt, Nickel und Zink enthält, beziehungsweise enthalten kann) hat man bei genauen Analysen nach der in αα angegebenen Weise zu prüfen. — Man beginnt demnach damit, ihn mit Salzsäure zu erwärmen, dann mit Salpetersäure zu kochen und, nach Zusatz von kohlensaurem Natron bis beinahe zur Sättigung, mit kohlensaurem Baryt das Eisen auszufällen."

bb) Man hat Grund, auf Chrom Rücksicht zu nehmen.

In dem Falle reibt man den Niederschlag mit 1 Thl. Soda und 3 Thln. Salpeter oder salpetersaurem Natron zusammen, schmilzt das Gemenge in einem Porzellantiegel oder auf einem Porzellanscherben, kocht die erkaltete Masse mit Wasser und filtrirt. Den unlöslichen Rückstand wäscht man aus und prüft *denselben nach aa.* — Die Lösung giebt ihren Gehalt an Chrom-

säure schon durch ihre gelbe Farbe, ferner, nach Ansäuerung einer Probe mit Essigsäure, durch Zusatz von Bleizuckerlösung zu erkennen (§. 132). Da diese alkalische Lösung auch Thonerde (vergl. §. 100), „beziehungsweise phosphorsaure Thonerde, so wie Phosphorsäure, welche von einer phosphorsauren alkalischen Erde abgegeben worden ist", enthalten kann, so ist sie weiter zu prüfen. Man säuert sie zu dem Behufe mit Salpetersäure an, verjagt die Kohlensäure durch Aufkochen und setzt Ammon zu. Ein weisser Niederschlag zeigt Thonerde, „resp. phosphorsaure Thonerde (vergl. §. 182. 1. a.); man filtrirt ab und setzt Gypslösung zu; ein weisser Niederschlag zeigt von einer phosphorsauren alkalischen Erde abgegebene Phosphorsäure an."

b) Er löst sich darin nicht vollständig, sondern es bleibt ein schwarzer Rückstand; deutet auf Kobalt und Nickel. Man wäscht aus, prüft das Filtrat nach §. 182. 2. a., den Niederschlag aber also:

α) Ein Theilchen behandelt man mit Borax in der innern Löthrohrflamme: blaue Perle, Kobalt.

β) Den Rest löst man in Königswasser, verdampft fast zur Trockne, setzt Cyankaliumlösung im Ueberschuss zu, kocht damit einige Zeit und fügt alsdann, unter Vermeidung eines bedeutenden Ueberschusses, verdünnte Schwefelsäure zu. Weisslicher Niederschlag (Cyannickel oder Kobaltidcyannickel, §. 104 und §. 108) zeigt Nickel an.

## §. 183.

(Abscheidung und Ermittlung der durch kohlensaures Ammon bei Gegenwart von Salmiak fällbaren Oxyde der Gruppe II: Baryt, Strontian, Kalk.)

Man setzt zu einem Pröbchen der Flüssigkeit, in welcher Schwefelammonium keinen Niederschlag gegeben hat, oder die von dem entstandenen abfiltrirt ist, phosphorsaures Natron und Ammon, wenn noch kein freies zugegen ist, und schüttelt tüchtig.

a) Es entsteht kein Niederschlag, zeigt die Abwesenheit aller alkalischen Erden. Man verdampft ein weiteres Pröbchen der Flüssigkeit zur Trockne und glüht. Bleibt kein Rückstand, so ist weder Kali noch Natron zugegen und man geht zu §. 186 über; bleibt einer, so verdampft man die ganze Menge der Flüssigkeit zur Trockne, glüht den Rückstand und verfährt mit demselben nach §. 185.

b) Es entsteht ein Niederschlag.

Man versetzt den gesammten Rest der Flüssigkeit mit Salmiak, wenn noch keiner in der Flüssigkeit enthalten ist, fügt eine Mischung von kohlensaurem mit etwas kaustischem Ammon zu und erwärmt eine Zeit lang *gelinde (nicht* zum Kochen).

*1) Es entsteht* kein Niederschlag. Man geht zu §. 184 über.

Kalk, Baryt und Strontian sind nicht oder nur in sehr geringer Menge vorhanden.

2) Es entsteht ein Niederschlag. Anwesenheit von Kalk, Baryt oder Strontian. Man filtrirt ab, hebt die noch auf Magnesia und Alkalien zu prüfende Flüssigkeit zur weiteren Untersuchung nach §. 184 auf, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und setzt zu einem Pröbchen der Lösung Gypssolution in nicht zu geringer Menge.

a) *Es entsteht dadurch* auch nach längerer Zeit *kein Niederschlag*. Abwesenheit von Baryt und Strontian. Anwesenheit von Kalk. Ueberzeugung durch Versetzen einer zweiten Probe mit oxalsaurem Ammon.

b) *Es entsteht durch Gypslösung ein Niederschlag.*

α) *Er entsteht sogleich*: zeigt Baryt an; zugleich kann noch Strontian und Kalk zugegen sein.

Man verdampft den Rest der salzsauren Lösung des durch kohlensaures Ammon entstandenen Niederschlages zur Trockne, digerirt den Rückstand mit starkem Alkohol, giesst die Lösung von dem ungelöst gebliebenen Chlorbaryum ab, verdünnt sie mit der gleichen Menge Wasser, versetzt sie mit einigen Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure (welche die kleine Menge Baryt, die sich in der Form von Chlorbaryum gelöst hatte, ausfällt), lässt einige Zeit stehen, filtrirt, verdampft die alkoholische Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und prüft eine Probe mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kali (§. 94. 3.). Entsteht sogleich oder im Verlauf einer halben Stunde ein Niederschlag, so ist die Gegenwart des Strontians erwiesen. Man filtrirt alsdann den Niederschlag nach längerem Stehen ab und setzt zum Filtrat oxalsaures Ammon und Ammon. Weisser Niederschlag: Kalk. — Entsteht durch schwefelsaures Kali kein Niederschlag, so prüft man den Rest der Lösung des durch Abdampfen der alkoholischen Flüssigkeit erhaltenen Rückstandes geradezu mit Ammon und oxalsaurem Ammon auf Kalk.

β) *Er entsteht erst nach einiger Zeit*: zeigt die Abwesenheit des Baryts, die Anwesenheit des Strontians an. — Man versetzt den Rest der salzsauren Lösung mit schwefelsaurem Kali, filtrirt nach längerem Stehen ab und prüft das Filtrat mit Ammon und kleesaurem Ammon auf Kalk.

## §. 184.

### (Prüfung auf Magnesia.)

Von der Flüssigkeit, in welcher kohlensaures Ammon keinen Niederschlag hervorgebracht hat (§. 183. 1.), oder die von dem entstandenen abfiltrirt worden ist, nimmt man zwei kleine Proben und versetzt die eine mit etwas schwefelsaurem Kali, die andere mit oxalsaurem Ammon.

1) Beide Reagentien bewirken keine Niederschläge oder Trübungen mehr. Man kann alsdann überzeugt sein, dass in der Flüssigkeit keine Spur Baryt, Strontian oder Kalk mehr vorhanden ist, und mit Sicherheit auf Magnesia prüfen, indem man zu einer dritten Probe der genannten Flüssigkeit phosphorsaures Natron und Ammon setzt und mit einem Glasstäbchen umrührt. Entsteht dadurch ein krystallinischer Niederschlag, so ist Magnesia zugegen.

Den Rest der Flüssigkeit (von der man ein Theilchen auf Magnesia geprüft hat) verdampft man, gleichgültig ob Magnesia gefunden wurde oder nicht, zur Trockne und erhitzt, bis alle Ammonsalze verjagt sind. Bleibt kein Rückstand, so geht man zu §. 186, bleibt einer, zu §. 185 über.

2) Beide oder eins der Reagentien bewirken noch einen Niederschlag. Man hat alsdann durch kohlensaures Ammon den Baryt, Strontian oder Kalk noch nicht vollständig gefällt *), weshalb man dem Rest der Flüssigkeit ein wenig schwefelsaures Ammon **) (wenn schwefelsaures Kali die Probe getrübt hat) oder oxalsaures Ammon (wenn noch eine Spur Kalk vorhanden ist), oder, wenn erforderlich, beide zusetzt, erwärmt, abfiltrirt und nunmehr nach §. 184. 1. verfährt.

## §. 185.

(Prüfung auf Kali und Natron.)

Die Art der Untersuchung auf Kali und Natron wird modificirt durch die Anwesenheit der Magnesia; wir unterscheiden daher zwei Fälle:

1) Magnesia ist nicht zugegen. Man löst den geglühten Rückstand (§. 183. a. oder §. 184. 1.) in wenig Wasser, setzt Alkohol zu, erhitzt zum Kochen und zündet an.

a) *Die Flamme ist violett gefärbt:* Abwesenheit von Natron, wahrscheinliche Anwesenheit von Kali.

b) *Die Flamme ist gelb gefärbt:* Anwesenheit von Natron.

Man dampft zur Trockne ein und vergewissert sich von der Anwesenheit des Kali's, indem man den Rückstand in wenig Wasser löst und Proben der Lösung mit Platinchlorid und Weinsteinsäure auf Kali, mit antimonsaurem Kali aber auf Natron prüft. Eine derartige Prüfung auf Kali und Natron ist dann um so nothwendiger, wenn dieselben nicht als Chlormetalle oder salpetersaure Salze, sondern als schwefelsaure, phosphorsaure, borsaure etc. vorhanden sind (was man bei Prüfung einer Probe der Flüssigkeit mit Chlorbaryum

---

*) Die Ausfällung des Baryts, Strontians und Kalks durch kohlensaures Ammon ist namentlich dann nicht vollständig, wenn viel Chlorammonium vorhanden ist, welches kleine Mengen der kohlensauren alkalischen Erden (namentlich kohlensauren Baryt) löst.

**) Durch Uebersättigen von verdünnter Schwefelsäure mit Ammon zu bereiten.

an dem entstehenden Niederschlage sogleich erkennen kann), indem die letzteren eine ungleich schwächere Färbung der Weingeist- und Löthrohrflamme bewirken, als jene. Am sichersten verfährt man aber stets in diesem Falle, wenn man die Alkalien in Chlormetalle überführt. Es geschieht dies, indem man der kochenden Lösung vorsichtig Chlorbaryum zufügt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, alsdann kohlensaures Ammon und Ammon, um den Ueberschuss auszufällen. Dampft man nunmehr die abfiltrirte Flüssigkeit ein und glüht den Rückstand, so bleiben die Alkalien als Chlormetalle zurück. — Setzt man das Chlorbaryum in zu grosser Menge zu, so bildet sich viel Chlorammonium, welches einen Theil des kohlensauren Baryts in Lösung hält. Da dieser beim Abdampfen mit dem Salmiak wiederum in Chlorbaryum übergeht, so ist man in solchem Falle genöthigt, die geglühten alkalischen Chlormetalle wieder in Wasser zu lösen und die Lösung nochmals mit Ammon und kohlensaurem Ammon zu versetzen, wenn man sie ganz frei von Baryt erhalten will.

2) Magnesia ist zugegen. Man löst den in §. 184. 1. erhaltenen, geglühten Rückstand in Wasser, setzt aus Barytkrystallen bereitetes Barytwasser zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, kocht, filtrirt ab, setzt zum Filtrat eine Mischung von kohlensaurem und etwas kaustischem Ammon im Ueberschuss, erwärmt eine Zeit lang gelinde, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht zur Entfernung der Ammonsalze, löst in wenig Wasser, fällt, wenn nöthig, nochmals mit Ammon und kohlensaurem Ammon, verdampft neuerdings und prüft endlich die Lösung des geglühten Rückstandes, sofern nämlich einer bleibt, nach §. 185. 1.

## §. 186.

### (Prüfung auf Ammon.)

Es bleibt jetzt noch die Prüfung auf Ammon übrig. Man reibt etwas des zu untersuchenden Körpers, oder, wenn es eine Flüssigkeit ist, einen Theil derselben mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat und, nöthigenfalls, etwas Wasser zusammen. Riecht das entweichende Gas nach Ammon, bläuet es feuchtes geröthetes Lackmuspapier und entstehen weisse Nebel, wenn man ein mit Salzsäure befeuchtetes Stäbchen in's Glas senkt, so ist Ammon zugegen. Am empfindlichsten ist die Probe, wenn man das Zusammenreiben in einem kleinen Becherglase vornimmt und dieses mit einer Glasplatte bedeckt, an deren Unterseite sich ein Stückchen feuchten Curcumapapiers oder feuchten gerötheten Lackmuspapiers befindet.

# Zusammengesetzte Verbindungen.

## A. 1. In Wasser lösliche Körper.

### *Auffindung der Säuren* *).

### I. Bei Abwesenheit organischer Säuren.

§. 187.

1) In Bezug auf die Ausmittlung der Arseniksäuren, der Kohlensäure, Hydrothionsäure und Chromsäure vergleiche man das §. 171. 1. und 2. darüber Gesagte.

2) Man setzt zu einer Probe der Lösung salpetersauren Baryt **) und, im Falle sie sauer ist, Ammon bis zur Neutralität.

a) Es entsteht kein Niederschlag. Abwesenheit der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Chromsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, arsenigen und Arseniksäure ***). Man geht zu 3 über.

b) Es entsteht ein Niederschlag. Man verdünnt die Flüssigkeit und setzt Salzsäure zu; löst sich der Niederschlag nicht oder nicht ganz, so ist Schwefelsäure vorhanden.

3) Man setzt zu einem Theile der Lösung salpetersaures Silberoxyd, nachdem sie zuvor, wenn sie alkalisch war, mit Salpetersäure, wenn sie sauer war, mit Ammon genau neutralisirt worden ist †).

a) Es entsteht kein Niederschlag. Man geht zu 4 über; es ist weder Chlor, noch Jod, Cyan ††), Phosphorsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, Chromsäure und, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, auch keine Borsäure zugegen.

b) Es entsteht ein Niederschlag. Man beobachtet die Farbe und setzt alsdann Salpetersäure zu.

α) *Der Niederschlag löst sich vollkommen auf;* man geht zu 4 über, denn es ist weder Chlor, noch Jod, noch Cyan zugegen.

β) *Es bleibt ein Rückstand;* er deutet auf Chlor, Jod und Cyan. Man digerirt ihn, nachdem er ausgewaschen worden ist, mit Ammon.

---

*) Vergleiche hierzu die Erklärung im dritten Abschnitte.

**) Statt dessen kann stets auch Chlorbaryum genommen werden, wenn nicht Silber, Quecksilberoxydul oder Blei zugegen ist.

***) Ist in der Flüssigkeit ein Ammonsalz vorhanden, so kann man von der Abwesenheit der Oxalsäure, der arsenigen und Arseniksäure, besonders aber der Borsäure, nicht überzeugt sein, weil die Barytsalze dieser Säuren bei Gegenwart von Ammonsalzen in Wasser nicht unlöslich sind.

†) Dies gelingt leicht und erfordert wenig Zeit, wenn man die zum Neutralisiren bestimmte Salpetersäure oder das Ammon zuvor stark verdünnt.

††) Dass das Cyan im Cyanquecksilber durch salpetersaures Silberoxyd nicht angezeigt wird, wurde §. 146 erwähnt.

aa) *Es bleibt ein gelblicher Rückstand.* Er rührt von Jod her. Wie man sich von seiner Anwesenheit mittelst Stärkemehls überzeugt, siehe §. 145. Man filtrirt ab und versetzt das Filtrat mit Salpetersäure im Ueberschuss; entsteht dadurch ein Niederschlag, so deutet er auf Chlor oder Cyan. Man verfährt damit, wie sogleich in bb gesagt wird.

bb) *Es bleibt kein Rückstand:* Chlor oder Cyan und kein Jod. Man schlägt zu weiterer Untersuchung die Lösung wieder mit Salpetersäure nieder. Ehe man die Unterscheidung des Chlor- und Cyansilbers unternimmt, prüft man die Flüssigkeit auf Cyan, um zu sehen, ob eine Unterscheidung überhaupt nothwendig ist. Man setzt nämlich zu einem Pröbchen der ursprünglichen Lösung Natronlauge, dann ein wenig Eisenvitriollösung, schüttelt einige Zeit, erwärmt gelinde und fügt Salzsäure im Ueberschuss zu. Bleibt ein blauer Niederschlag, so ist Cyan zugegen. Bleibt kein Niederschlag, auch keine blaue Färbung, so ist der von Ammon aufgelöste Niederschlag bloss Chlorsilber. Im Falle man Cyan gefunden hat, wäscht man den zu prüfenden Silber-Niederschlag aus, nimmt ihn noch feucht vom Filter, trocknet ihn in einem Porzellantiegelchen und glüht. Chlorsilber schmilzt nur, Cyansilber wird unter Bildung von etwas Paracyansilber reducirt. Legt man auf die rückständige Masse ein Stückchen Zink, übergiesst mit Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zusetzt, und filtrirt, wenn die Wasserstoffgasentwicklung aufgehört hat, so kann man alsdann durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu dem mit Wasser stark verdünnten und mit Salpetersäure versetzten Filtrat die Gegenwart des Chlors mit Leichtigkeit darthun. — Auch durch Schmelzen der geglühten Silberverbindungen mit etwas kohlensaurem Natronkali lässt sich der gedachte Zweck leicht erreichen, indem man dadurch metallisches Silber und Chloralkalimetall erhält.

an prüft die wässrige Lösung auf Salpetersäure, indem man mit Indigolösung bis zur hellblauen Färbung versetzt, etwas Schwesäure zufügt und erhitzt; und ferner, indem man in die mit dem dritt Theil concentrirter Schwefelsäure versetzte Lösung einen Krystall n schwefelsaurem Eisenoxydul wirft. Bei Anwesenheit von Salpeterıre wird sich die blaue Lösung entfärben und um den Krystall eine ıun gefärbte Zone bilden (§. 149).

Es bleiben jetzt noch die Untersuchungen auf Phosphorsäure, Borıre, Kieselsäure, Oxalsäure und Chromsäure übrig. Man hat nur nn nöthig, sie anzustellen, wenn sowohl Chlorbaryum, als salpeterıres Silberoxyd, in neutraler Lösung Niederschläge hervorgebracht ben. Vergleiche übrigens die Anmerkung zu §. 187. 2. a.

'ar der durch *salpetersaures* Silberoxyd hervorgebrachte Niederschlag

gelblich, so hat man ganz besonders Ursache, auf Phosphorsäure zu achten. Um sie zu erkennen, setzt man zu einer Probe der Flüssigkeit Ammon im Ueberschuss, dann Chlorammonium und schwefelsaure Magnesia, und rührt mit einem Glasstabe um. Entsteht ein krystallinischer Niederschlag, so ist Phosphorsäure zugegen. Mit gutem Erfolg kann man auch die §. 135. 10. beschriebene Reaction mit Eisenchlorid und essigsaurem Natron anwenden. Aeusserst geringe Spuren jedoch findet man am leichtesten mittelst molybdänsauren Ammons.

6) Man übergiesst ein Pröbchen der zu untersuchenden Substanz mit Alkohol, setzt concentrirte Schwefelsäure zu, erhitzt in einem kleinen Tiegelchen zum Kochen und zündet an. Grüne Flamme lässt Borsäure erkennen. Bei Gegenwart von Kupfer muss dieses erst durch Kochen der Flüssigkeit mit Kaliüberschuss oder mittelst Schwefelwasserstoffs entfernt werden*).

7) War die Flüssigkeit roth, oder gelb, durch Zusatz von Salzsäure roth werdend, und hatte der durch salpetersaures Silberoxyd in neutraler Lösung erzeugte Niederschlag purpurrothe Farbe, so wird dadurch die Anwesenheit der Chromsäure angezeigt.

8) Auf Kieselsäure prüft man nach §. 141. 2.

9) Oxalsäure findet man, wenn man Gypslösung zu einer Probe der Flüssigkeit, welche, im Falle sie sauer ist, zuvor mit Ammon neutralisirt werden muss, setzt; ein weisser, durch Zusatz von Essigsäure nicht verschwindender Niederschlag lässt sie erkennen.

---

Seltener, aber doch hie und da, kommen chlorsaure Salze, Brom- und Fluorverbindungen vor. Man wurde auf erstere schon durch das heftige Verpuffen des geschmolzenen Salzes mit Kohle, siehe §. 164. 2. c., hingewiesen. Man erkennt sie, indem man etwas des festen Salzes in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt und an das offene Ende ein glimmendes Holzspänchen hält. Bei Gegenwart von Chlorsäure wird es sich entzünden. Der in Wasser gelöste Rückstand giebt sodann mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber. Ferner, indem man einige Körnchen in concentrirte Schwefelsäure wirft (§. 150. 8.). — Die Erkennung der Brommetalle ist einfach, wenn nicht zugleich Jodmetalle zugegen sind. Wie man in beiden Fällen zur sicheren Erkennung des Broms zu verfahren habe, ist oben §. 148 angegeben worden. Zur Erkennung der Fluormetalle sind die §. 138. 5. und 6. beschriebenen Methoden die sichersten.

*) Hatte man ursprünglich keine feste Substanz, sondern eine Flüssigkeit, so darf diese nicht geradezu mit Schwefelsäure und Alkohol erwärmt und die Mischung entzündet werden; man muss vielmehr die Lösung erst — wenn sie sauer ist nach Zusatz von Natronlauge — zur Trockne verdampfen und *mit dem* Rückstande operiren. Im andern Falle wird die Borsäure fast im*mer übersehen.*

## Zusammengesetzte Verbindungen.

### A. 1. In Wasser lösliche Körper.

*Auffindung der Säuren.*

### II. Bei Anwesenheit organischer Säuren.

§. 188.

1) Die Chromsäure und die Arseniksäuren hat man schon beim Aufsuchen der Basen gefunden; wegen Unterscheidung der letzteren vergl. §. 129.

2) Man versetzt eine Probe der Lösung mit Salzsäure. Entsteht ein Niederschlag, der sich beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Verbreitung des bekannten Benzoësäuregeruches ganz oder theilweise verflüchtigt, so ist diese Säure zugegen. Entsteht beim Zusatz der Salzsäure Aufbrausen, so kann es von Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff herrühren, siehe §. 171. 2.

3) Man versetzt eine Probe mit Ammon bis zur schwach alkalischen Reaction, filtrirt wenn nöthig, setzt Chlorbaryum zu und erhitzt zum Kochen.

Im Falle Salzsäure einen Niederschlag hervorgebracht hätte, müsste man die davon abfiltrirte Lösung zu diesem Versuche verwenden.

a) Es entsteht kein Niederschlag, Abwesenheit von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Kieselsäure, Borsäure, Arseniksäure, arseniger Säure, Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure, auf welche man daher bei der weiteren Untersuchung nicht Rücksicht zu nehmen hat. In Bezug auf die sechs letzten Säuren gilt das §. 187. 2. a. in der Anmerkung Gesagte.

b) Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu.

α) Er löst sich auf: keine Schwefelsäure.

β) Es bleibt ein Rückstand: Schwefelsäure.

4) Man versetzt eine Probe, nachdem man sie, im Falle die Flüssigkeit alkalisch oder sauer ist, mit Salpetersäure oder Ammon ganz genau neutralisirt hat (vergleiche die Anmerk. †) auf S. 206), mit salpetersaurem Silberoxyd.

a) Es entsteht kein Niederschlag; zeigt die Abwesenheit der Phosphorsäure, Borsäure, Chromsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure, auf welche man daher keine Rücksicht zu nehmen hat.

b) Es entsteht ein Niederschlag.

α) *Er ist weiss oder gelb.*

Man kocht eine Probe der Flüssigkeit sammt dem suspendirten *Niederschlage.* Vollständige, schnelle Reduction deutet Amei-

sensäure an. Man überzeugt sich von ihrer Gegenwart durch salpetersaures Quecksilberoxydul (§. 161), beachtet übrigens die Bemerkung am Schlusse der Nummer 4.

Man übergiesst den Rest des in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlages mit Salpetersäure. Löst er sich, so ist weder Chlor, noch Jod, noch Cyan vorhanden; löst er sich nicht vollständig, so prüft man den Rückstand auf die genannten Salzbildner nach §. 187. 3. b. *β*.

*β*) Der durch salpetersaures Silberoxyd entstandene Niederschlag ist *purpurroth*: Chromsäure. Im Falle Arseniksäure zugegen ist, vergewissert man sich von der Anwesenheit der Chromsäure, indem man eine andere Probe der Lösung mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch ein gelber Niederschlag entstehen muss. Auf Chlor, Jod und Cyan, welche gleichfalls in dem rothen Silberniederschlage vorhanden sein könnten, prüft man nach §. 187. 3. b.

Bei Anwesenheit von Chromsäure lässt sich die Ameisensäure durch die entstehende Silber- und Quecksilber-Reduction nicht mit Bestimmtheit erkennen. Man versetzt in dem Falle die ursprüngliche Lösung mit etwas Salpetersäure, dann schüttelt man mit überschüssigem Bleioxyd, filtrirt, setzt zum Filtrat verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss und destillirt. Das Destillat prüft man nach §. 161.

5) Haben Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd Niederschläge erzeugt, so prüft man auf Phosphorsäure, wie oben §. 187. 5. gezeigt wurde, auf Kieselsäure nach §. 141.

6) Man verdampft einen Theil der Lösung, nachdem sie, im Falle sie sauer reagirt, zuvor mit Natron gesättigt worden ist, zur Trockne, und übergiesst diesen Rückstand, oder, wenn man die Substanz trocken hat, ein Theilchen derselben, mit etwas Alkohol in einem Röhrchen, setzt etwa die gleiche Menge (dem Volumen nach) concentrirte Schwefelsäure zu und erhitzt zum Kochen. Entwickelt sich ein Geruch nach Essigäther, der sich meist bei oder nach dem Erkalten, wenn man umschüttelt, am deutlichsten erkennen lässt, so ist Essigsäure zugegen. Man giesst den Inhalt des Röhrchens in ein Tiegelchen, erhitzt und zündet an. Grüne Flamme zeigt Borsäure*). Vergl. auch S. 222, Anmerk.

7) Man macht eine Probe der Flüssigkeit mit Ammon schwach alkalisch, filtrirt, wenn nöthig, setzt etwas Salmiak, dann Chlorcalcium zu, schüttelt tüchtig und lässt 10 bis 20 Minuten stehen.

a) Es entsteht weder sogleich, noch nach einiger Zeit ein Niederschlag. Abwesenheit der Oxalsäure und Weinsteinsäure; man geht zu 8 über.

b) Es entsteht sogleich oder nach einiger Zeit ein Nie-

*) *In Betreff* der Abscheidung etwa vorhandenen Kupferoxyds vergl. §. 187. 6.

derschlag. Man filtrirt denselben ab, bewahrt das Filtrat zur weitern Untersuchung nach 8 auf und wäscht aus.

Den Niederschlag digerirt und schüttelt man mit Natronlauge ohne zu erwärmen, verdünnt alsdann mit etwas Wasser, filtrirt ab und kocht das Filtrat eine Weile. Scheidet sich dadurch ein Niederschlag aus, so ist Weinsteinsäure zugegen.

Zu einer Probe der ursprünglichen Lösung, die man nöthigenfalls mit Ammon neutral macht, setzt man Gypslösung. Entsteht ein Niederschlag, der durch Zusatz von Essigsäure nicht verschwindet, von Salzsäure aber gelöst wird, so ist Oxalsäure zugegen.

8) Man vermischt die Flüssigkeit, in der Chlorcalcium keinen Niederschlag hervorgebracht hat, oder die von dem entstandenen abfiltrirt ist (in welchem letzteren Falle man noch etwas Chlorcalcium hinzufügt), mit Alkohol.

a) Es entsteht kein Niederschlag. Abwesenheit der Citronensäure und der Aepfelsäure. Man geht zu 9 über.

b) Es entsteht ein Niederschlag. Man filtrirt ihn ab, verfährt mit dem Filtrat nach 9, mit dem Niederschlag aber, nachdem man ihn mit etwas Weingeist ausgewaschen hat, folgendermaassen:

Man löst ihn in wenig verdünnter Salzsäure auf dem Filtrum auf, setzt zum Filtrat Ammon bis zur schwach alkalischen Reaction und erhitzt es alsdann eine Zeit lang zum Kochen.

$\alpha$) Es bleibt klar: Abwesenheit der Citronensäure, muthmassliche Anwesenheit der Aepfelsäure. Man setzt der Flüssigkeit wieder Alkohol zu und überzeugt sich von der Anwesenheit der Aepfelsäure, indem man den Kalkniederschlag nach der in §. 155 angegebenen Weise prüft.

$\beta$) Es entsteht ein schwerer, weisser Niederschlag: Anwesenheit von Citronensäure. Man filtrirt kochend ab und verfährt mit dem Filtrat zur Prüfung auf Aepfelsäure wie im Falle $\alpha$. — Um ganz gewiss zu sein, dass der entstandene Niederschlag citronensaurer Kalk ist, löst man denselben zweckmässig nochmals in etwas Salzsäure, übersättigt wieder mit Ammon und kocht, wodurch der Niederschlag auf's Neue entstehen muss, vergl. §. 154. 3.

9) Zum Filtrat von 8. b., oder zu der Flüssigkeit, in welcher beim Vermischen mit Alkohol kein Niederschlag entstand (§. 188. 8. a.), setzt man, nachdem der Alkohol durch Erhitzen verjagt worden ist, und nachdem man genau mit Salzsäure neutralisirt hat, Eisenchlorid. Entsteht kein hellbrauner, flockiger Niederschlag, so ist weder Bernsteinsäure noch Benzoësäure zugegen; entsteht einer und hat man oben keine Benzoësäure gefunden, so rührt er von Bernsteinsäure her. War jedoch Benzoësäure zugegen, so filtrirt man ab, digerirt den ausgewaschenen Niederschlag mit Ammon im Ueberschuss, filtrirt ab,

verdampft das Filtrat etwas und prüft mit Chlorbaryum und Alkohol auf Bernsteinsäure (vergl. §. 159).

10) Man prüft auf Salpetersäure, wie oben §. 187. 4. angegeben.

## Zusammengesetzte Verbindungen.

### A. 2. In Wasser unlösliche, in Salzsäure oder Salpetersäure lösliche Körper.

*Auffindung der Säuren.*

#### I. Bei Abwesenheit organischer Säuren.

§. 189.

Bei diesen Verbindungen hat man auf alle in §. 187 vorkommenden Säuren, mit Ausnahme der Chlorsäure, Rücksicht zu nehmen. Cyanverbindungen werden nicht nach diesem Gange untersucht, vergl. §. 192.

1) In Bezug auf die Arseniksäuren, die Kohlensäure, Hydrothionsäure und Chromsäure gilt das §. 174. 2. Angeführte.

2) Man kocht ein Theilchen der Substanz mit Salpetersäure und filtrirt von etwa bleibendem Rückstande ab.
   a) Entsteht ein Aufbrausen, so kann es von Kohlensäure und Stickoxydgas herrühren. Erstere erkennt man nach §. 140, letzteres deutet gewöhnlich auf eine Schwefelverbindung.
   b) Es entweichen violette, Amylum bläuende Dämpfe: Jod.

3) Zu einem Theilchen der Lösung in Salpetersäure setzt man salpetersaures Silberoxyd.
   a) Es entsteht kein Niederschlag. Man geht zu 4 über, denn es ist kein Chlor zugegen.
   b) Es entsteht ein Niederschlag. Man filtrirt die Flüssigkeit ab, wäscht aus und digerirt mit Ammon. Löst er sich ganz oder theilweise, d. h. entsteht im Filtrat bei Zusatz von Salpetersäure wieder ein Niederschlag, so ist Chlor zugegen.

4) Man kocht eine Probe des Körpers mit Salzsäure, filtrirt, wenn nöthig, ab, verdünnt mit Wasser und versetzt ein Theilchen der Lösung mit Chlorbaryum. Entsteht ein Niederschlag, so ist Schwefelsäure vorhanden.

5) Man erwärmt eine kleine Probe der Substanz mit etwas Kupferfeile und concentrirter Schwefelsäure; entweicht Stickoxydgas (welches in Berührung mit der Luft sofort in salpetrige Säure übergeht), so ist Salpetersäure vorhanden. Bei dieser Probe giebt sich auch — sofern nicht kohlensaure Salze zugegen sind — Oxalsäure zu erkennen, indem bei ihrer Anwesenheit sich unter Aufschäumen Kohlen-

oxydgas und Kohlensäure entwickeln, welche letztere mittelst Kalkwassers leicht zu entdecken ist (§. 140)*).

6) Auf **Borsäure** untersucht man, indem man eine Probe mit Schwefelsäure und Alkohol behandelt, s. §. 136.

7) Zur Prüfung auf **Phosphorsäure**, welche man, wenn Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia oder Thonerde vorhanden ist, schon bei Ausmittlung der Basen erkannt hat (indem ja alsdann eine der vorhandenen Menge der genannten Basen entsprechende Quantität in den Schwefelammoniumniederschlag übergeht), verwendet man nöthigenfalls die salzsaure Lösung, aus welcher man durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium die Metalloxyde entfernt hat.

8) Auf **Kieselsäure**, deren Anwesenheit sich meist schon bei der vorläufigen Prüfung mit Phosphorsalz und bei der Auflösung zu erkennen giebt, prüft man nöthigenfalls nach §. 141.

Was die seltener vorkommenden **Brom**- und **Fluor**verbindungen betrifft, so vergl. §. 187 am Ende.

## Zusammengesetzte Verbindungen.

### A. 2. In Wasser unlösliche, in Salzsäure oder Salpetersäure lösliche Körper.

*Ausmittlung der Säuren.*

### II. Bei Anwesenheit organischer Säuren.

§. 190.

1) Auf **Kohlensäure**, **Arseniksäure**, **arsenige Säure**, **Schwefelsäure**, **Salpetersäure**, **Borsäure**, **Chromsäure**, **Kieselsäure**, **Chlor**, **Jod** und **Schwefel** prüft man wie in §. 189, auf **Essigsäure** nach §. 188. 6. Vom **Cyan** gilt gleichfalls das §. 189 am Anfange Bemerkte.

2) Einen Theil der Verbindung löst man in möglichst wenig Salzsäure, filtrirt von etwaigem Rückstande, der auf **Benzoësäure** nach §. 188. 2. zu prüfen ist, ab, setzt kohlensaure Natronlösung im starken Ueberschuss zum Filtrat und kocht damit eine Zeit lang. Man filtrirt sodann von dem entstandenen Niederschlage ab, sättigt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure und prüft auf **Phosphorsäure** und **Oxalsäure** nach §. 187. 5. und 9., auf **Weinstein**-, **Citronen**-, **Aepfel**-, **Bernstein**- und **Benzoë-Säure** aber genau nach §. 188. 7., 8. und 9.

---

*) Sehr kleine Mengen von Oxalsäure findet man sicherer, wenn man die Substanz mit kohlensaurer Natronlösung kocht, filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure *sauer macht und* Gypslösung zufügt (§. 137).

## Zusammengesetzte Verbindungen.

### B. In Wasser und in Salzsäure unlösliche oder schwer lösliche Körper.

*Ausmittelung der Basen, Säuren und Metalloide.*

### §. 191.

Unter dieser Rubrik sind folgende Körper und Verbindungen aufzuführen:

Schwefelsaurer Baryt, Strontian und Kalk, Chlorsilber, Chlorblei, schwefelsaures Bleioxyd, einfach und doppelt Schwefelquecksilber, Quecksilberchlorür, einige Schwefelmetalle, Kieselsäure, Schwefel, Kohle *). — Ausserdem gehören hierher die meisten Silicate, die natürlich vorkommende Thonerde und manche natürlich vorkommende Aluminate, Chromeisenstein (Chromoxyd-Eisenoxydul), geglühtes und natürlich vorkommendes Zinnoxyd (Zinnstein), geglühtes Chromoxyd, Fluorcalcium, einige saure arsensaure Verbindungen, einige Eisencyanmetalle etc.; — auch ist zu berücksichtigen, dass manche Schwefelmetalle und Jodmetalle sich nur durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure zersetzen. Grösserer Deutlichkeit wegen soll nur für die Auffindung der ersteren Körper ein schematisches Verfahren angegeben, das Verhalten der seltener vorkommenden aber und die Art ihres Erkennens besonders betrachtet werden. Den Silicaten ist, weil sie in der Mineralanalyse eine so gar wichtige Rolle spielen, ein besonderes Capitel (§. 193 — 196) gewidmet. Dasselbe gilt von den Cyanverbindungen, vergl. §. 192).

---

*) Hat sich ein Körper durch längeres Kochen in Salpetersäure gelöst, so darf man nicht auf die Abwesenheit des Quecksilberchlorürs schliessen, da dieses, wie schon oben erwähnt, durch solche Behandlung in salpetersaures Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid verwandelt und so aufgelöst wird. — Was die oben genannten Chlorverbindungen — Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Chlorblei — betrifft, so können sie sowohl in der ursprünglichen Substanz als solche vorhanden gewesen, als auch durch die Behandlung mit Salzsäure erst gebildet worden sein. Die Gegenwart des Chlorbleies hat man im ersteren Falle schon in der wässrigen Lösung erkannt; von der ursprünglichen Anwesenheit der beiden anderen kann man sich folgendermaassen überzeugen. Man erschöpft die in Wasser unlösliche Substanz mit verdünnter Salpetersäure. Dadurch werden alle Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalze aufgelöst, die genannten Chlorverbindungen und Jodsilber bleiben zurück. Man trennt sie durch Ammon, welches die Anwesenheit des Quecksilberchlorürs zugleich erkennen lässt.

A) Der Rückstand ist weiss. Er kann alsdann von den oben genannten, in dem schematischen Gange berücksichtigten Körpern folgende enthalten: schwefelsauren Baryt, Strontian, Kalk, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorblei, Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Kieselsäure, Schwefel. Auf schwefelsauren Kalk hat man nur Rücksicht zu nehmen, wenn man ihn schon in der wässrigen Lösung fand; auf die Bleiverbindungen ebenfalls nur, wenn die Untersuchung schon Blei ergeben hat.

1) Man erhitzt eine kleine Probe auf Platinblech und lässt die Flamme darauf spielen. Verbreitet sich Geruch nach schwefliger Säure, so war Schwefel vorhanden. Bleibt kein Rückstand, so war bloss Schwefel zugegen. Hat man stark erhitzt, so könnte sich auch Quecksilberchlorür verflüchtigt haben. Ob dies zu fürchten, lehrt schon das äussere Ansehen des Rückstandes.

2) Man setzt zu einem kleinen Pröbchen Schwefelammonium.

a) *Es bleibt weiss;* man geht zu §. 191. 3. über, denn es sind keine Verbindungen schwerer Metalle zugegen.

b) *Es wird schwarz.* In diesem Falle ist jedenfalls ein Metallsalz, also entweder Quecksilberchlorür, Chlorsilber, Chlorblei oder schwefelsaures Bleioxyd zugegen. Ausserdem können noch alle übrigen in A. genannten Verbindungen vorhanden sein. Man kocht den Rückstand andauernd mit reiner Kali- oder Natronlauge, verdünnt, filtrirt ab, wäscht aus und prüft Filtrat und Niederschlag wie folgt*):

---

*) Durch das Kochen mit Kalilauge werden die Bleiverbindungen, sowie die amorphe Kieselsäure gelöst, Quecksilberchlorür und Chlorsilber aber in Oxyde verwandelt; die schwefelsauren alkalischen Erden bleiben unverändert. Enthält aber die Kalilauge kohlensaures Kali, so können auch sie theilweise Zerlegung erfahren. — Sollte der in Untersuchung befindliche, in Salzsäure unlösliche Körper nicht feinpulvrig, ja wohl gar geschmolzen sein, so wählt man statt des im Text angegebenen Verfahrens das folgende:

a) Man schmelzt den grössten Theil des Rückstandes, welcher, wenn er feucht ist, zuvor getrocknet werden muss, mit 3 Thln. trockner Soda und 3 Theilen Cyankalium in einem kleinen Porzellantiegel über der Weingeistlampe zusammen. Die Masse kommt sehr leicht in Fluss. Sie wird darin einige Zeit erhalten. Nach dem Erkalten kocht man mit Wasser, filtrirt und wäscht den unlöslichen Theil sehr sorgfältig aus. Das Filtrat übersättigt man zum grössten Theil mit Salzsäure (wobei wegen der entweichenden Blausäure Vorsicht nöthig ist) und prüft ein Pröbchen desselben mit Chlorbaryum; ein entstehender Niederschlag zeigt die Anwesenheit einer schwefelsauren Verbindung. (Entsteht beim Uebersättigen des Filtrats mit Salzsäure ein Niederschlag (Kieselsäurehydrat), so verdünnt man die Flüssigkeit, filtrirt und prüft alsdann auf Schwefelsäure). Den Rest der mit Salzsäure versetzten Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und behandelt das Residuum mit Wasser. Bleibt ein Rückstand, so ist er Kieselsäure (welche zur Bestätigung mit Phosphorsalz oder Soda vor dem

α) Zu einer Probe des *Filtrats* setzt man Schwefelwasserstoffwasser. Schwarzer Niederschlag, in überschüssiger verdünnter Salzsäure unlöslich: Blei. Ueberzeugung durch Schwefelsäure, welche man zur salpetersauren Lösung des fraglichen Niederschlages setzt.

Zu einer weiteren, mit Wasser stark verdünnten Probe fügt man einige Tropfen Chlorbaryum, dann Salzsäure in mässigem Ueberschuss. Weisser Niederschlag: Schwefelsäure.

Zu einer dritten Probe setzt man Salpetersäure bis zum Vorwalten, dann (wenn nöthig, nach vorhergegangenem Filtriren) salpetersaures Silberoxyd. Weisser Niederschlag: Chlor.

Den Rest macht man mit Salzsäure sauer, verdampft zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Unlöslicher Rückstand, beim Schmelzen mit Phosphorsalz sehr wenig löslich: Kieselsäure. (Im Falle man Blei gefunden hat, nimmt man zur Abscheidung der Kieselsäure die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit.)

β) Den *Rückstand* (welcher, wenn Quecksilberoxydul vorhanden ist, schwarz oder grau erscheint) behandelt man mit verdünnter Salpetersäure und prüft die Lösung mit Salzsäure auf Silber und Quecksilberoxydul (vergl. §. 177. I. 1. b.), das Filtrat aber der Vorsicht halber mit schwefelsaurem Kali und mit oxalsaurem Ammon auf Baryt, Strontian und Kalk. — Bleibt beim Behandeln mit Salpetersäure ein unlöslicher Rückstand, so verfährt

---

Löthrohr weiter geprüft werden kann). — Den Rest des Filtrates versetzt man mit einer Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge. Entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei, so deutet dies ebenfalls ein schwefelsaures Salz an. Es kann nämlich ein solches durch das Cyankalium vollständig zu Schwefelmetall reducirt worden sein.

Den unlöslichen Theil übergiesst und erhitzt man mit verdünnter Salpetersäure bis zur Lösung (bleibt trotz längeren Erwärmens ein unaufgelöster Rückstand, so rührt er von unaufgenommener Kieselsäure oder auch einer nicht vollständig zersetzten schwefelsauren alkalischen Erde her) und versetzt die Flüssigkeit mit Salzsäure. Entsteht ein weisser Niederschlag (Chlorsilber oder Chlorblei), so untersucht man denselben nach §. 177. I. 1. b., die Flüssigkeit, beziehungsweise das Filtrat, versetzt man mit Schwefelwasserstoffwasser; entsteht ein Niederschlag, so ist derselbe Schwefelblei. Er wird abfiltrirt und kann nach §. 181 weiter geprüft werden. Die von Schwefelwasserstoff unverändert gelassene oder von etwaigem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit prüft man auf Baryt, Strontian und Kalk nach §. 183.

b) Man kocht den Rest des Rückstandes mit chlorfreier Natronlauge. Wird derselbe schwarz oder grau, so ist Quecksilberchlorür zugegen. Man filtrirt ab, verdünnt stark, übersättigt das Filtrat mit Salpetersäure und prüft mit salpetersaurem Silberoxyd. Weisser Niederschlag oder solche Trübung lässt Chlor erkennen. Den durch ausgeschiedenes Quecksilberoxydul schwarz gewordenen Rückstand kann man zur Bestätigung prüfen, indem man ihn trocknet und, mit Soda gemengt, in einer Glasröhre erhitzt (§. 112).

man mit demselben (nachdem man sich durch Uebergiessen einer Probe mit Schwefelammonium von der Abwesenheit schwermetallischer Verbindungen überzeugt hat) nach 3.

) Den von schwermetallischen Verbindungen freien oder von denselben befreiten Rückstand schmelzt man mit vier Theilen kohlensauren Natronkali's in einem Platintiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge, weicht die geschmolzene Masse mit Wasser auf, kocht sie damit aus, filtrirt ab und wäscht einen etwa bleibenden Rückstand so lange aus, bis Chlorbaryum in dem ablaufenden Wasser keinen Niederschlag mehr hervorbringt (das Waschwasser lässt man nicht zum ersten Filtrat ablaufen). Das Filtrat übersättigt man mit Salzsäure und prüft ein Theilchen desselben mit Chlorbaryum; ein entstehender Niederschlag zeigt die Anwesenheit schwefelsaurer alkalischer Erden. Den Rest verdampft man zur Trockne und zieht mit Wasser aus; bleibt ein Rückstand, so ist er Kieselsäure.

4) Ist beim Auskochen der mit kohlensaurem Natronkali geschmolzenen Masse ein Rückstand geblieben, so deutet er auf schwefelsaure alkalische Erden. Man übergiesst ihn, nachdem er sehr gründlich ausgewaschen ist, mit Salzsäure. Löst er sich unter Brausen ganz oder theilweise auf, so waren jedenfalls schwefelsaure alkalische Erden vorhanden. Man prüft die salzsaure Lösung nach §. 183 und beginnt bei 2. a. Lässt Salzsäure einen Rückstand, so rührt er von unaufgenommener Kieselsäure oder auch einer nicht vollständig zersetzten schwefelsauren alkalischen Erde her.

) Der Rückstand ist nicht weiss. Die Farbe lässt dann schon manchen Schluss ziehen (Zinnober, Schwefelarsen).

) Man prüft auf Schwefel nach §. 147. 5.

) Man übergiesst den grössten Theil mit Königswasser, kocht damit, filtrirt noch heiss ab, kocht, im Falle ausser etwa ausgeschiedenem Schwefel ein Rückstand bleibt, nochmals mit Wasser, filtrirt zur ersten Lösung, verdampft das Filtrat beinahe zur Trockne, nimmt mit etwas Wasser auf und prüft ein Theilchen mit Schwefelsäure auf Blei, ein anderes mit blankem Kupfer auf Quecksilber. (Hat man nach §. 167 eine salzsaure Lösung zur Untersuchung auf Basen angewendet, so muss die Lösung in Königswasser nach dem gewöhnlichen Gange auf Metalle untersucht werden, da noch verschiedene andere Schwefelmetalle, welche in Salzsäure theils schwerlöslich, theils unlöslich sind, zugegen sein könnten.)

8) Hat Königswasser ausser etwa ausgeschiedenem und nicht vollständig gelöstem Schwefel einen Rückstand gelassen, so wäscht man ihn gut

aus. Ist eine Bleiverbindung vorhanden gewesen, so lange mit heissem Wasser, bis das Filtrat von Schwefelammonium nicht mehr geschwärzt wird.

a) Er ist weiss; man prüft ein Theilchen mit Schwefelammonium.

α) *Es wird schwarz.* Man verfährt mit dem Rest nach §. 191. A. 2. b.

β) *Es bleibt weiss.* Man verfährt mit dem Rückstande, wie oben §. 191. A. 3. gezeigt wurde.

b) Der in Königswasser unlösliche Rückstand ist schwarz, zeigt die Anwesenheit von Kohle in irgend einem Zustande: Holzkohle, Steinkohle, Knochenkohle, Graphyt etc. Verbrennt eine Probe im Platinlöffelchen oder vor dem Löthrohre ganz, so ist weiter Nichts vorhanden; bleibt ein Rückstand oder gelingt das Verbrennen nicht vollständig (Graphyt), so muss man noch auf Chlorsilber, schwefelsaure alkalische Erden und Kieselsäure achten; man behandelt daher den Rest des Rückstandes nach §. 191. A. 2. b.

---

Das unlösliche Zinnoxyd und Chromoxyd erkennt man vor dem Löthrohre. Ersteres giebt mit Soda und Cyankalium auf Kohle in der Reductionsflamme ein weiches Metallkorn ohne oder mit einem ganz geringen gleichzeitigen Beschlag; letzteres, welches ausserdem durch seine grüne Farbe ausgezeichnet ist, behandelt man mit Phosphorsalz,. siehe §. 99. 7., oder schmilzt es mit Soda und Salpeter zusammen, §. 99. 6. Auf. letztere Art schliesst man auch Chromeisenstein am besten auf. Thonerde und Aluminate dagegen bringt man durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali in Lösung, unlösliche saure arsensaure Verbindungen, sowie Fluorcalcium zerlegt man durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure.

## Zweiter Abschnitt.

# Praktisches Verfahren,

## in besonderen Fällen.

---

### I. Besonderes Verfahren zur Zerlegung in Wasser unlöslicher Cyan-, beziehungsweise Ferrocyan- etc. Verbindungen *).

§. 192.

Da bei der Behandlung dieser Verbindungen nach der gewöhnlichen Weise oft so abweichende Erscheinungen eintreten, dass dadurch sehr leicht Irrungen entstehen, da ferner die Auflösung derselben in Säuren oft nur unvollkommen gelingt, so schlägt man zu ihrer Analyse besser folgendes Verfahren ein.

Man kocht den durch Wasser von allen löslichen Substanzen befreiten Rückstand mit starker Kali- oder Natronlauge, setzt, wenn man einige Minuten gekocht hat, etwas kohlensaures Natron zu und kocht nochmals.

a) **Es erfolgt vollständige Lösung.** Man kann in solchem Falle sicher sein, dass alkalische Erden, Nickel, Cadmium, Wismuth und Silber nicht zugegen sind. — Man setzt zu der alkalischen Lösung Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss.

α) *Es entsteht kein bleibender Niederschlag.* Abwesenheit des Zinks, Bleies, Kupfers **). Man setzt zu der alkalischen Flüssigkeit Salpetersäure bis zur sauren Reaction, dann, im Falle die Flüssigkeit noch nicht stark nach Schwefelwasserstoff riecht, Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss.

---

*) Man mache sich, ehe man nach diesem Gange analysirt, vor Allem mit den im dritten Abschnitt gegebenen Erläuterungen zu §. 192 bekannt.

**) Ich habe das Kupfer bei den in Kali löslichen Oxyden deswegen aufgeführt, weil sein Hydrat in concentrirter Kalilauge so fein suspendirt bleibt, auch beim Kochen sich nicht abscheidet, dass man eine auf solche Art zu erhaltende blaue Flüssigkeit von einer Lösung dem Ansehen nach nicht unterscheiden kann.

aa) *Es entsteht kein Niederschlag.* Abwesenheit des Quecksilbers, Zinns, Arsens, Antimons, Goldes und Platins. In dem Falle kann man nur noch Thonerde und die Metalle, welche mit Cyan zusammengesetzte Radicale bilden, in Lösung haben. Man dampft daher, nachdem man eine Probe der Flüssigkeit durch successiven Zusatz von Natron oder Kali, Eisenoxydul-oxydlösung und Salzsäure auf Cyan geprüft hat, zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand zum Schmelzen. Die geschmolzene, auf einen Porzellanscherben ausgegossene Masse kocht man mit Wasser und prüft den Rückstand auf Eisen, Mangan, Kobalt und Thonerde, die Lösung nach Zusatz von Essigsäure mit essigsaurem Bleioxyd auf Chromsäure (als welche man alles etwa vorhandene Chrom erhält), auf die übrigen Säuren, welche möglicher Weise zugegen sein können, nach §. 187. und mit Chlorammonium auf Thonerde (welche ganz oder theilweise in Lösung sein kann).

bb) *Es entsteht ein Niederschlag.* Man filtrirt denselben ab und verfährt mit demselben zur Prüfung auf Quecksilber und die Metalle der sechsten Gruppe nach §. 179. Mit dem Filtrat verfährt man zur Prüfung auf Cyan, Thonerde, Eisen, Mangan, Kobalt, Chrom und Säuren nach §. 192. a. α. aa.

β) *Es entsteht ein Niederschlag.* Man filtrirt denselben ab und verfährt damit zu weiterer Prüfung, nachdem man ihn in Salpetersäure gelöst hat, nach §. 177. III., mit der Beachtung, dass nur Zink, Blei, Kupfer und Quecksilber zugegen sein können. — Mit dem Filtrat verfährt man nach §. 192. a. α.

b) Es bleibt ein in Kali unlöslicher Rückstand. Man setzt Wasser zu, kocht nochmals auf und filtrirt alsdann ab. Der Rückstand wird nach §. 167. A. 2. aufgelöst und weiter geprüft. Mit der kalischen Lösung verfährt man nach §. 192. a.

## II. Analyse der Silicate.

### §. 193.

Ob eine zu untersuchende Substanz ein Silicat ist oder ein solches enthält, lehrt die einleitende Prüfung mit Phosphorsalz vor dem Löthrohre. Während des Schmelzens lösen sich nämlich die Metalloxyde, die abgeschiedene Kieselsäure aber schwimmt als durchscheinende, aufgeschwollene Masse in der flüssigen Perle umher.

Die Untersuchung der Silicate weicht von dem gewöhnlichen Gange eigentlich nur in Hinsicht auf die vorbereitende Behandlung ab, der sie zu unterwerfen sind, um die Kieselsäure von den Basen zu trennen und *letztere in Lösung* zu bekommen.

Die sämmtlichen kieselsauren Salze und Doppelsalze zerfallen nun zwei Abtheilungen, welche hier scharf hervorgehoben werden müssen, eil sie einen verschiedenen Gang des Verfahrens bedingen. Zu der sten gehören die durch Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefel- ure) zersetzbaren, zu der anderen die durch Säuren nicht zersetzbaren licate.

Um zu untersuchen, in welche Abtheilung ein gegebenes Silicat ge- ört, pulvert man dasselbe auf's Feinste und kocht eine Probe mit Salz- ure. Wird sie dadurch nicht zerlegt, so versucht man eine zweite Probe rch längeres Erhitzen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure zu zer- gen. Lässt auch diese das Silicat unzersetzt, so gehört es zu der zwei- n Abtheilung. — Ob durch Säuren Zersetzung erfolgte oder nicht, lehrt eist der Augenschein, indem sich fast immer eine gefärbte Lösung bil- et, und an die Stelle des ursprünglichen, schweren, beim Umrühren mit em Glasstabe knirschenden Pulvers gallertartig, flockig oder feinpulvrig sgeschiedenes Kieselsäurehydrat tritt, welches als solches auch daran kannt werden kann, dass es sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen kochender Kali- oder Natronlauge löst.

Ehe man weiter geht, prüft man auch eine Probe auf einen Gehalt n Wasser, indem man sie in einem ganz trocknen Glasröhrchen erhitzt. nthält die Substanz hygroskopische Feuchtigkeit, so muss sie zuvor bei 00° andauernd getrocknet werden.

## A. Durch Säuren zersetzbare Silicate.

### §. 194.

#### a. Durch Salzsäure oder Salpetersäure *) zerlegbare.

) Man erhitzt das fein gepulverte Silicat mit Salzsäure bis zur vollständigen Zerlegung, verdampft das Ganze zur Trockne, erhitzt den Rückstand unter stetem Umrühren bei einer 100° etwas übersteigenden Temperatur, bis keine oder nur noch sehr wenige salzsaure Dämpfe mehr entweichen, lässt erkalten, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, beziehungsweise Salpetersäure, setzt später etwas Wasser zu und erwärmt einige Zeit.

Durch diese Operation wird die Kieselsäure abgeschieden, die Basen aber werden als Chlormetalle gelöst. — Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand gut aus, untersucht die Lösung nach dem gewöhnlichen Gange und beginnt bei §. 177. Die rückständige Kieselsäure kann man der Vorsicht halber mit Ammon digeriren, filtriren und das Filtrat durch Uebersättigen mit Salpetersäure auf Silber prüfen.

) Da in den Silicaten, namentlich den durch Salzsäure zerlegbaren, öfters

---

*) Salpetersäure würde dann der Salzsäure vorzuziehen sein, wenn Silber- oder Bleiverbindungen zugegen wären.

auch andere Säuren sowie Metalloxide vorkommen, so muss man, um dieselben nicht zu übersehen, auch auf Folgendes achten und nachstehende Versuche machen. —

α) **Phosphorsäure** findet man bei der Prüfung auf Basen, da sie in Verbindung mit Thonerde oder einer alkalischen Erde stets in den Schwefelammoniumniederschlag gelangt. Will man eine besondere Probe darauf machen, so verfährt man wie in ε. und prüft das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat mit molybdänsaurem Ammon.

β) **Schwefelmetalle** und **kohlensaure Salze** geben sich beim Behandeln mit Salzsäure zu erkennen.

γ) **Schwefelsäure** findet man mittelst Chlorbaryums in der von der Kieselsäure getrennten salzsauren Lösung, vorausgesetzt dass man zur Abscheidung der Kieselsäure keine zu hohe Temperatur angewendet hat.

δ) Ist die abgeschiedene Kieselsäure schwarz, beim Glühen an der Luft weiss werdend, so deutet dies auf **Kohle** oder eine **organische Substanz**. Sind letztere zugegen, so entwickeln die Silicate beim Erhitzen in der Glasröhre einen empyreumatischen Geruch.

ε) **Borsäure** findet man am sichersten, indem man eine Probe der Substanz mit kohlensaurem Natronkali im Platinlöffel schmilzt, die Masse mit Wasser auskocht und mit der abfiltrirten Flüssigkeit folgende Versuche macht. a) Zu einem kleinen Theil setzt man Salzsäure, bis zur deutlich sauren Reaction, taucht einen Streifen Curcumapapier zur Hälfte ein und trocknet ihn in gelinder Wärme. Ist Borsäure zugegen, so erscheint die eingetauchte Hälfte bräunlich roth *). b) Den Rest neutralisirt man fast mit Schwefelsäure, verdampft zur Trockne und prüft den Rückstand nach §. 136. 5. mittelst Alkohols und Schwefelsäure.

ζ) **Chlormetalle** lassen sich aus manchen Silicaten schon durch Kochen mit Wasser ausziehen und im Filtrat mittelst Silberlösung nachweisen, — am sichersten aber ist es, eine Lösung des Minerals in verdünnter Salpetersäure zu bereiten und diese mit Silberlösung zu prüfen.

---

*) Diese Methode, Borsäure nachzuweisen, welche H. Rose in den Zusätzen und Verbesserungen zum ersten Bande seines Handbuches pag. 946 angiebt, ist nicht allein wegen ihrer Einfachheit, sondern auch in Betracht ihrer Empfindlichkeit sehr empfehlenswerth. Ein Theil Borax in 1000 Theilen Wasser aufgelöst, liefert eine Flüssigkeit, welche, mit Salzsäure angesäuert, Curcumapapier nach dem Trocknen noch deutlich bräunt. — Man wird daher dieses Verfahren auch im allgemeinen Gange der Analyse zweckmässig neben der gewöhnlichen Methode anwenden, um kleine Mengen von Borsäure nicht zu übersehen.

η) Fluormetalle, welche häufig bald in grösserer, bald in geringerer Menge in Silicaten vorkommen, findet man nach den §. 138. 6. angeführten Methoden.

b. Durch Salzsäure nicht, wohl aber durch concentrirte Schwefelsäure zerlegbare Silicate.

Man erhitzt das feine Pulver mit mässig concentrirter reiner Schwefelsäure (am besten in einer Platinschale), verdampft zuletzt die Schwefelsäure, kocht den Rückstand mit Salzsäure, verdünnt, filtrirt und verfährt mit der Lösung nach §. 178., — mit dem Rückstande aber, welcher ausser der abgeschiedenen Kieselsäure noch schwefelsaure alkalische Erden etc. enthalten kann, nach §. 191.

## B. Durch Säuren nicht zersetzbare Silicate.

### §. 195.

Da man solche am bequemsten durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali aufschliesst, so lässt sich natürlicherweise in der so behandelten Portion auf Alkalien nicht prüfen. Es zerfällt daher die ganze Untersuchung in 2 Haupt-Abschnitte, indem man in einer Portion die Kieselsäure und sämmtliche Basen mit Ausnahme der Alkalien, in einer zweiten aber nur die Alkalien aufsucht und nachweist. — Ausserdem sind einige weitere Versuche nöthig, um über die Gegenwart oder Abwesenheit anderweitiger Säuren zu belehren.

1. *Nachweisung der Kieselsäure und aller Basen, mit Ausnahme der Alkalien, — Prüfung auf Phosphorsäure, Schwefelsäure, Schwefelmetalle.*

Man mengt das sehr feine Pulver mit 4 Th. kohlensaurem Natronkali und schmelzt das Gemenge in einem Platintiegel über der Berzelius'schen Weingeistlampe, bis die Masse ruhig fliesst. Man übergiesst alsdann den Tiegel sammt Inhalt in einer Porzellanschale mit Wasser, fügt Salzsäure zu und erwärmt bis die Masse, mit Ausnahme der Kieselsäure, welche sich flockig ausscheidet, gelöst ist. — Man nimmt den Tiegel aus der Schale, verdampft zur Trockne und verfährt mit dem Rückstand genau so, wie es in §. 194. 1. und beziehungsweise 2. angegeben ist.

2. *Nachweisung der Alkalien.*

Um diese zu bewerkstelligen, muss das Silicat mit Hülfe einer alkalifreien Substanz zerlegt werden. Am besten eignet sich hierzu Flusssäure oder ein Fluormetall, — aber auch durch Schmelzen mit Barythydrat lässt sich der Zweck erreichen.

a) Zerlegung mittelst eines Fluormetalls. Man mengt 1 Th. des sehr fein geriebenen Pulvers mit 5 Th. Fluorbaryum oder *reinem, fein gepulvertem Flussspath*, rührt das Gemenge in einem Platin-

tiegel mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicklichen Brei an und erwärmt an einem Orte, wo die Dämpfe gut abziehen, längere Zeit gelinde, zuletzt stärker, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Man kocht alsdann den Rückstand mit Wasser, fügt vorsichtig Chlorbaryum zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann Barytwasser bis zur alkalischen Reaction, kocht, filtrirt, versetzt mit kohlensaurem Ammon und etwas Ammon, so lange ein Niederschlag entsteht, und verfährt überhaupt genau so, wie oben im Gang der Analyse §. 185. 2. angegeben.

b) Zerlegung mittelst Barythydrats. Man mengt 1 Theil des sehr fein geriebenen Pulvers mit 4 Th. Barythydrat, erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel über einer guten Berzelius'schen Lampe eine halbe Stunde möglichst stark, behandelt die geschmolzene oder zusammengesinterte Masse mit Salzsäure und Wasser bis zur Lösung, fällt mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt, verdampft zur Trockne, glüht, löst den Rückstand in Wasser, fällt nochmals mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt wieder, verdampft, glüht und prüft den Rückstand auf Kali und Natron nach §. 185. Im Falle derselbe noch Magnesia enthalten sollte, kann man dieselbe leicht entfernen, indem man der wässrigen Lösung des Rückstandes ein wenig fein zerriebenes Quecksilberoxyd zusetzt, sie damit verdampft und die trockne Masse glüht. Beim Behandeln derselben mit Wasser bleibt alsdann die Magnesia ungelöst, während die Alkalien als Chlormetalle in Lösuug übergehen.

3. *Prüfung auf Fluor*, *Chlor*, *Borsäure*, *Phosphorsäure.*

Man schmelzt die sehr fein gepulverte Substanz mit 4 Thln. reinem kohlensaurem Natronkali bis zum ruhigen Fliessen, kocht mit Wasser aus, filtrirt die Lösung, welche alles Fluor als Fluornatrium, alles Chlor als Chlornatrium, alle Borsäure als borsaures Natron, und jedenfalls wenigstens einen Theil der Phosphorsäure als phosphorsaures Natron enthält und prüft sie folgendermaassen: a) Eine kleine Probe macht man mit Salpetersäure sauer und prüft mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor, — b) eine zweite prüft man auf Borsäure nach §. 195. 2. ε., — c) eine dritte, nach Zusatz von Salpetersäure, mit molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure (auf welche auch in 1. schon Rücksicht genommen wurde); d) den Rest behandelt man zur Entdeckung des Fluors nach §. 138. 7. — (Dass in dieser Lösung auch auf Schwefelsäure geprüft werden kann, bedarf kaum besonderer Erwähnung.)

## C. Durch Säuren theilweise zersetzbare Silicate.

### §. 196.

Die meisten der in der Natur vorkommenden Gebirgsarten stellen *Gemenge* von mehreren Silicaten dar, von denen oft das eine durch

Säuren zerlegbar ist, das andere nicht. Wollte man nun solche so behandeln wie die ganz unlöslichen, so würde man zwar die Elemente alle finden, welche in der ganzen Gebirgsart enthalten sind, einen tieferen Einblick in die eigentliche Zusammensetzung des Gesteins erhielte man aber nicht.

Man thut daher gut, diejenigen Gemengtheile gesondert zu untersuchen, welche zu Säuren ein abweichendes Verhalten zeigen. Man digerirt zu dem Behufe das sehr fein gepulverte Mineral mit Salzsäure längere Zeit in gelinder Wärme, verdampft damit zur Trockne, erhitzt unter Umrühren bei einer 100° etwas übersteigenden Temperatur, bis keine oder nur noch wenige salzsaure Dämpfe mehr entweichen, befeuchtet den erkalteten Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt.

Die Lösung, welche die Basen des durch Salzsäure zersetzbaren Gemengtheiles enthält, untersucht man nach §. 194., den Rückstand aber, welcher neben der aus diesem abgeschiedenen Kieselsäure die nicht zersetzbaren Gemengtheile enthält, kocht man mit einem Ueberschuss von kohlensaurer Natronlösung, filtrirt heiss ab und wäscht zuerst mit heisser kohlensaurer Natronlösung, zuletzt mit siedendem Wasser aus. — Die so von der beigemischten ausgeschiedenen Kieselsäure befreiten unzersetzt gebliebenen Gemengtheile behandelt man nunmehr nach §. 195.

## III. Analyse natürlicher Gewässer.

### §. 197.

Bei Untersuchung der natürlichen Gewässer gestaltet sich der analytische Gang einfacher, weil man erfahrungsmässig die Körper und Verbindungen kennt, welche in denselben vorzukommen pflegen. — Obgleich nun eigentlich nur eine quantitative Analyse über die wahre Natur eines Wassers belehrt, indem gerade in den verschiedenen Verhältnissen der einzelnen Bestandtheile die Unterschiede der Gewässer hauptsächlich begründet sind, so kann doch auch eine qualitative Analyse häufig schon recht nützliche Dienste thun, namentlich wenn man dabei berücksichtigt, ob ein Reagens nur eine schwache oder eine starke Trübung, einen geringen oder einen bedeutenden Niederschlag hervorbringt, weil hierdurch eine annähernde Schätzung der Mengenverhältnisse der Bestandtheile möglich wird.

Ich scheide im Folgenden die Untersuchung der gewöhnlichen süssen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser) von der Untersuchung der Mineralwasser, zu denen auch das Meerwasser gerechnet werden mag; denn obgleich zwischen beiden Classen eine scharfe Grenze nicht gezogen werden kann, so ist doch die analytische Prüfung der ersteren ungleich einfacher, weil man bei derselben auf einen noch weit kleineren Kreis von Stoffen Rücksicht zu nehmen hat, als bei Untersuchung der Mineralwasser. —

## A. Untersuchung der gewöhnlichen süssen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser).

### §. 198.

Die Stoffe, auf welche man bei Untersuchung derselben Rücksicht zu nehmen hat, sind erfahrungsmässig folgende:

a) Basen: Kali, Natron, Ammon, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul.

b) Säuren etc.: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Salpetersäure, Chlor.

c) Organische Materien.

d) Suspendirte Stoffe: Thon etc.

Es soll damit nicht gesagt sein, dass nicht auch andere Stoffe in den süssen Gewässern vorhanden sein könnten; es sind vielmehr solche in der That darin, wie dies die Entstehung der Quellen etc. schliessen lässt und wie es auch durch analytische Untersuchungen festgestellt wurde*). Ihre Quantität ist aber so gering, dass sie — wenn man nur mit Pfunden und nicht mit Centnern Wasser arbeitet — nicht mehr aufgefunden werden kann; es hat daher auch ihre Ermittlung für das praktische Leben keinen Zweck mehr, wenngleich sie in wissenschaftlicher Hinsicht noch immer von grossem Interesse sein kann.

1) Man kocht das reinlich gefüllte Wasser in einem Glaskolben oder einer Retorte auf die Hälfte ein. In der Regel entsteht hierdurch ein Niederschlag. Man filtrirt denselben durch ein vollkommen reines (eisen- und kalkfreies) Filter ab, wäscht ihn, nachdem man das Filtrat weggenommen hat, gut aus und prüft alsdann Niederschlag und Filtrat also:

a) *Untersuchung des Niederschlages.*

Derselbe enthält die nur durch Vermittlung freier Kohlensäure, beziehungsweise als doppelt kohlensaure Salze, gelöst gewesenen Bestandtheile: kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia, Eisenoxydhydrat (welches als doppelt kohlensaures Eisenoxydul in Lösung war und sich beim Kochen als Oxyd, bei Anwesenheit von Phosphorsäure auch in Verbindung mit dieser, niederschlägt), phosphorsauren Kalk, — ferner Kieselsäure, zuweilen

---

*) Chatin (Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Ser. T. XXVII. p. 418) fand in allen Süsswasserpflanzen Jod, in den Landpflanzen liess sich solches nicht nachweisen, also muss auch das Wasser der Flüsse, Bäche, Teiche etc. Spuren von Jodmetallen enthalten, wenngleich unendlich kleine. Nach Marchand (Compt. rend. T. XXXI. p. 495) enthalten alle natürlichen Gewässer Jod, Brom und Lithion. — Mit derselben Gewissheit wird man behaupten können, dass alle oder doch die meisten natürlichen Gewässer Strontian-, *Fluor*- etc. Verbindungen enthalten.

auch Gyps (wenn viel desselben vorhanden ist), sowie suspendirt gewesenen Thon.

Man löst denselben auf dem Filter in möglichst wenig verdünnter Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure) und versetzt Proben der Lösung.

α) mit Schwefelcyankalium, — rothe Färbung: Eisen;

β) mit Ammon, erwärmt, filtrirt, wenn nöthig, versetzt das Filtrat mit oxalsaurem Ammon und lässt längere Zeit an einem warmen Orte stehen. Weisser Niederschlag: Kalk (kohlensaurer, oder auch schwefelsaurer, wenn man in γ Schwefelsäure findet); man filtrirt ab, versetzt das Filtrat auf's Neue mit Ammon, fügt etwas phosphorsaures Natron zu, rührt mit dem Glasstäbchen um und lässt 12 Stunden stehen. Weisser krystallinischer Niederschlag, den man zuweilen erst dann an den Wänden des Gefässes wahrnimmt, wenn man die Flüssigkeit ausgiesst: Magnesia (kohlensaure);

γ) mit Chlorbaryum und lässt 12 Stunden an einem warmen Orte stehen. Hat sich nach dieser Zeit ein Niederschlag gebildet, der, wenn er sehr unbedeutend ist, am besten wahrgenommen wird, wenn man die oben stehende klare Flüssigkeit vorsichtig abgiesst und das letzte Restchen im Glase aufschüttelt, so ist Schwefelsäure im Niederschlage vorhanden gewesen.

δ) Man fügt von der Flüssigkeit zu einer durch Salzsäure sauer gemachten Lösung von molybdänsaurem Ammon und kocht. Gelbe Färbung oder solcher Niederschlag: Phosphorsäure*).

b) *Untersuchung des Filtrats.*

α) Man versetzt eine Probe mit ein wenig Salzsäure und Chlorbaryum. Weisser Niederschlag, gleich oder vielleicht auch erst nach längerem Stehen wahrnehmbar: Schwefelsäure.

β) Man versetzt eine Probe mit Salpetersäure und fügt salpetersaures Silberoxyd zu. Weisser Niederschlag oder solche Trübung: Chlor.

γ) Eine dritte grössere Probe verdampft man fast zur Trockne und prüft den Rückstand zunächst mit rothem Lackmus- oder Curcumapapier, dann, nach Zusatz von Schwefelsäurehydrat, mit Eisenvitriol auf Salpetersäure (§. 149). Reagirte die abgedampfte Flüssigkeit alkalisch und entweicht bei Zusatz der Schwefelsäure Kohlensäure, so ist ein kohlensaures Alkali zugegen. Im

*) In Ermangelung von molybdänsaurem Ammon versetzt man den Rest der salzsauren Lösung des Niederschlages, nachdem man ihn zur Trockne verdampft, den Rückstand wieder mit ein wenig Salzsäure und Wasser aufgenommen und die Lösung filtrirt hat, mit kohlensaurem Natron, bis fast neutral, dann mit essigsaurem Natron und einer ganz geringen Spur Eisenchlorid. Weisser Niederschlag, der meist erst nach längerem Stehen deutlich wird, zeigt *Phosphorsäure*.

Falle das rothe Lackmuspapier gebläut wurde, prüft man auch eine weitere Probe nach einer der in a (Untersuchung des Niederschlags) angegebenen Methoden auf Phosphorsäure.

δ) Den ganzen Rest versetzt man mit etwas Salmiak, oxalsaurem Ammon und Ammon und lässt längere Zeit an einem warmen Orte stehen. Niederschlag: Kalk. Man filtrirt ab und prüft

aa) eine kleine Probe mit Ammon und phosphorsaurem Natron auf Magnesia;

bb) den Rest verdampft man zur Trockne, glüht und prüft nach §. 185 auf Kali und Natron.

2) Eine ziemlich grosse Portion des filtrirten Wassers säuert man mit Salzsäure an und verdampft bis bald zur Trockne; den Rückstand theilt man in zwei Theile und prüft

a) den einen mit Kalkhydrat auf Ammon (vergl. §. 186).

b) Den andern verdampft man zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser zu, erwärmt und filtrirt, soferne ein Niederschlag bleibt. Derselbe kann aus Kieselsäure und im Wasser suspendirt gewesenem Thon bestehen, welche durch Kochen mit kohlensaurer Natronlösung getrennt werden können. Häufig ist derselbe durch organische Materien dunkel gefärbt, wird aber beim Glühen völlig weiss.

3) Eine weitere Portion des frisch geschöpften Wassers versetzt man mit Kalkwasser. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist freie Kohlensäure oder so sind doppelt kohlensaure Salze vorhanden. Ist ersteres der Fall, so erhält man keinen bleibenden Niederschlag, wenn man eine grössere Portion des Wassers mit nur wenig Kalkwasser versetzt (weil sich in dem Falle löslicher doppelt kohlensaurer Kalk bildet).

4) Organische Materien erkennt man, wenn eine Portion des Wassers zur Trockne verdampft und der Rückstand gelinde geglüht wird, an der eintretenden Schwärzung des Rückstandes. — Soll diese Probe entscheidende Resultate liefern, so muss das Verdampfen wie auch das Erhitzen des Rückstandes in einem Glaskolben oder einer Retorte geschehen.

5) Wünscht man die in einem Wasser (z. B. trübem Bach- oder Flusswasser) suspendirten Stoffe genauer kennen zu lernen, so füllt man mit demselben eine grosse Glasflasche an, verschliesst dieselbe gut und lässt sie mehrere Tage ruhig stehen, bis sich das Wasser geklärt hat; man zieht alsdann die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, filtrirt den Rest und untersucht den auf dem Filter bleibenden Niederschlag. Da derselbe aus dem feinsten Staub verschiedener Mineralien bestehen kann, so behandelt man ihn zunächst mit Salzsäure; den darin unlöslichen Theil aber untersucht man nach dem für Silicate angegebenen *Gange (§. 193).*

## B. Untersuchung der Mineralwasser.

### §. 199.

Bei Untersuchung der Mineralwasser erweitert sich der Kreis der Bestandtheile, auf die man Rücksicht zu nehmen hat, schon mehr, namentlich sind es folgende, auf welche man die Prüfung in der Regel weiter ausdehnen muss:

Lithion, Baryt, Strontian, Thonerde, Manganoxydul, Brom, Jod, Fluor, Schwefelwasserstoff, Quellsäure, und Quellsatzsäure.

Ausserdem hat man noch den aus den Quellen abgesetzten schlammigen Ocker oder festen Sinter auf arsenige Säure, Arsensäure, Kupferoxyd, Bleioxyd und andere Oxyde schwerer Metalle zu untersuchen, wobei man aber nicht vorsichtig genug prüfen kann, ob die Oxyde solcher schweren Metalle auch wirklich aus dem Wasser stammen und nicht etwa von metallenen Röhren, Hähnen etc. herrühren*). Auch in Betreff der Prüfung der Reagentien, welche zu so feinen Untersuchungen dienen sollen, muss ich die allergrösste Vorsicht empfehlen.

#### 1. Untersuchung des Wassers.

#### a. Arbeiten an der Quelle.

### §. 200.

1) Man filtrirt das Wasser, soferne es sich nicht völlig klar erweist, an der Quelle durch schwedisches Filtrirpapier in grosse, mit Glasstöpseln verschliessbare Flaschen. Der auf dem Filter bleibende Niederschlag, welcher ausser den im Wasser suspendirten Flöckchen auch die Bestandtheile enthält, welche sich bei der ersten Berührung mit Luft ausscheiden (Eisenoxydhydrat und Verbindungen des Eisenoxyds mit Phosphorsäure, Kieselsäure, Arsensäure), wird auf diese Stoffe so untersucht, wie dies unten §. 201. 2. b. *β*. bb. angegeben ist.
2) Auf freie Kohlensäure braucht man in der Regel kaum zu prüfen, weil sich ihre Anwesenheit schon aus dem Augenschein ergiebt. Wünscht man jedoch wirkliche Reactionen, so prüft man das Wasser erstens mit empfindlichem blauem Lackmuspapier, zweitens mit Kalkwasser; ersteres nimmt dadurch eine beim Trocknen verschwindende rothe Färbung an, letzteres erzeugt eine Trübung, welche bei Zusatz von überschüssigem Mineralwasser wieder verschwinden muss.
3) Auf freien Schwefelwasserstoff prüft man am empfindlichsten mittelst des Geruches. Man füllt zu dem Ende eine Flasche halb voll Mineralwasser, verschliesst mit der Hand, schüttelt und riecht alsdann an der Flasche. — Man findet so öfters deutliche Spuren von Schwe-

*) Vergleiche in dieser Hinsicht, wie überhaupt in Bezug auf die ganze Analyse der Mineralwasser, meine: „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau, I. der Kochbrunnen zu Wiesbaden, II. die *Mineralquellen zu Ems*. Wiesbaden, bei C. W. Kreidel, 1850 u. 1851."

felwasserstoff, welche sich durch Reagentien nicht nachweisen lassen. — Wünscht man sichtbare Reactionen, so tröpfelt man in eine grosse, weisse, mit dem Mineralwasser gefüllte Flasche ein wenig essigsaure Bleilösung, stellt die Flasche auf eine weisse Unterlage und beobachtet, indem man oben hindurchsieht, ob das Wasser eine bräunliche Färbung annimmt oder einen schwärzlichen Niederschlag giebt; oder man verschliesst eine grosse, mit dem Wasser halb gefüllte Flasche mit einem Korke, in dessen Mitte man ein mit Bleizuckerlösung getränktes und dann mit ein wenig kohlensaurer Ammonlösung befeuchtetes Papierstreifchen befestigt hat und beobachtet, ob sich dasselbe im Laufe mehrerer Stunden bräunt. Die Flasche schüttelt man von Zeit zu Zeit ein wenig. — Würde man zwar durch Zusatz des essigsauren Bleioxyds zum Wasser eine Bräunung oder einen Niederschlag, durch das zuletzt angegebene Mittel aber keine Reaction erhalten, so wäre dies ein Zeichen, dass das Wasser ein alkalisches Schwefelmetall, aber keinen freien Schwefelwasserstoff enthielte.

4) Man versetzt ein Weinglas voll Wasser mit etwas Gerbesäure, ein anderes mit etwas Gallussäure. Entsteht durch erstere eine blauviolette, durch letztere eine rothviolette Färbung, so ist Eisenoxydul zugegen. Statt der einzelnen Säuren lässt sich auch Galläpfelinfusion, welche beide enthält, anwenden.

### b. Arbeiten im Laboratorium.

### §. 201.

Da man bei der qualitativen Untersuchung gern auch schon einigen Aufschluss über die Verbindungsverhältnisse erhält, in denen die einzelnen Bestandtheile in dem Wasser enthalten sind, so verwendet man am besten eine kleinere Portion, um die Hauptbestandtheile aufzusuchen und, so weit thunlich, ihre Verbindungsverhältnisse und somit den Charakter des Wassers festzustellen, während man alsdann in einer möglichst grossen die in kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile sucht. — Man verfährt demgemäss also:

1) Man kocht etwa 2 Pfund des klaren, beziehungsweise an der Quelle filtrirten, Wassers in einem Glaskolben eine Stunde lang, sorgt aber, indem man von Zeit zu Zeit etwas destillirtes Wasser zugiesst, so dass sich die Menge des vorhandenen Wassers nicht vermindert, dafür, dass sich durch das Kochen bloss die Salze ausscheiden, welche der Vermittlung der Kohlensäure ihre Lösung verdanken. Man filtrirt alsdann und prüft Niederschlag und Lösung nach §. 198.

2) Man verdampft eine grosse Portion des Wassers (etwa 20 Pfund) in einer bedeckten Porzellanschale an einem möglichst staubfreien Orte, unter Beobachtung grösster Reinlichkeit, im Wasser- oder Sandbade zur Trockne.

a) Von der trocknen Masse bringt man eine kleine Quantität in ein *Retörtchen* oder auch eine Proberöhre und erhitzt sie über der Lampe

vorsichtig. Schwärzt oder bräunt sich der Rückstand, so deutet dies auf organische Materien *).

b) Zwei Drittel der ganzen übrigen Salzmasse zerreibt man mit starkem reinem Weingeist mit Hülfe eines Pistills, lässt einige Zeit digeriren und filtrirt.

α) Das weingeistige Filtrat, in welchem alles vorhandene Jod und Brom, je nach Umständen an Natrium, Calcium oder Magnesium gebunden, enthalten ist, verdampft man zur Trockne, wobei in der Regel viel Kochsalz zurückbleibt. Diesen Rückstand zerreibt man wiederum mit Weingeist, digerirt, filtrirt, verdampft das Filtrat auf's Neue zur Trockne, löst den Rückstand in ganz wenig Wasser und prüft

aa) ein Theilchen auf Jod mit Stärkekleister und Chlorwasser (§. 145);

bb) soferne man kein Jod gefunden hat, den Rest mit Chlorwasser und Aether auf Brom (§. 144). Hat man dagegen Jod gefunden, so versetzt man den Rest mit etwas Natrium-Palladiumchlorür, lässt längere Zeit stehen, filtrirt das ausgeschiedene Jodpalladium ab und prüft nun das Filtrat mit Chlorwasser und Aether auf Brom.

β) Den Rückstand versetzt man mit Wasser, fügt Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagirt (setzt man mehr zu, so kann beim Abdampfen Fluor entweichen), und verdampft zur Trockne. Sollte wider Erwarten im Wasser keine Schwefelsäure vorhanden sein, so müsste man zuvor ein wenig schwefelsaures Natron zusetzen. — Den Rückstand weicht man mit Wasser unter Zusatz von ein wenig Salzsäure in nur gelinder Wärme auf und filtrirt den unlöslich bleibenden Niederschlag, der grösstentheils aus Kieselsäure besteht, aber auch kleine Mengen von schwefelsaurem Baryt, Strontian und Kalk, sowie von Fluorcalcium, enthalten kann, ab.

aa) *Untersuchung des Niederschlags.* Man kocht denselben mit überschüssiger Natronlauge, bis die Kieselsäure gelöst ist, verdünnt etwas und filtrirt ab. Bleibt im Filter ein Rückstand, so wäscht man denselben aus, trocknet das Filter, äschert es in einem Platintiegel ein, setzt nach dem Erkalten etwas concentrirte Schwefelsäure zu, bedeckt den Tiegel mit einem mit Wachs überzogenen und auf geeignete Art präparirten Uhrglase (§. 138) und lässt an einem warmen Orte mehrere Stun-

*) Dieser Schluss ist aber nur dann richtig, wenn das Wasser beim Abdampfen vor Staub wirklich geschützt wurde; gelang dies nicht völlig und will man doch die Gegenwart organischer Stoffe mit Gewissheit feststellen, so ist es nöthig, zu dem Behufe eine besondere Portion in einer Retorte einzudampfen. Hat man organische Materien gefunden und will man feststellen, ob dieselben Quellsäure oder Quellsatzsäure sind, so behandelt man einen Theil des Abdampfungsrückstandes nach der §. 202. 2. angegebenen Methode.

den stehen. Erscheinen die blossgelegten Stellen des Glases nach Wegnahme des Wachses geätzt, so enthielt der Rückstand eine Fluor-Verbindung (Fluorcalcium). — Man erhitzt jetzt den Inhalt des Tiegels stärker über der Lampe, bis alle freie Schwefelsäure verjagt ist, bringt etwas kohlensaures Natronkali in den Tiegel, erhitzt einige Zeit zum Schmelzen, kocht den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt, wäscht gut aus, löst den Rückstand (der geblieben sein muss, wenn schwefelsaure alkalische Erden vorhanden sind) auf dem Filter in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, setzt ein gleiches Volumen Weingeist, dann etwas reine Kieselfluorwasserstoffsäure zu und lässt 12 Stunden stehen. Zeigt sich nach dieser Zeit ein Niederschlag, so lässt derselbe die Anwesenheit von Baryt erkennen. Man filtrirt ab, erwärmt das Filtrat in einem Platinschälchen, indem man von Zeit zu Zeit etwas Wasser zufügt, bis aller Weingeist verdunstet ist, und versetzt endlich die Flüssigkeit mit gesättigter Gypslösung. Entsteht hierdurch nach einiger Zeit, vielleicht auch erst nach stundenlangem Stehen, ein Niederschlag, so rührt derselbe von schwefelsaurem Strontian her. — Zur näheren Prüfung kann man denselben nach dem Auswaschen mit mässig verdünnter Salzsäure kochen, heiss abfiltriren und die Lösung mit Chlorbaryum prüfen, wodurch eine Trübung entstehen muss. — Vgl. auch §. 96.

bb) *Untersuchung des Filtrats.* Man versetzt dasselbe in einem Kolben mit Chlorwasser, dann mit Ammon, bis zum Vorwalten, verstopft den Kolben und lässt ihn 12 Stunden an einem warmen Orte stehen*). Man filtrirt alsdann ab, wäscht den Niederschlag aus, durchbohrt die Spitze des Filters, spritzt den Niederschlag hindurch, löst ihn in ein wenig Salzsäure, versetzt die nicht filtrirte Lösung mit etwas Weinsäure, dann mit Ammon bis zum Vorwalten, und lässt 12 Stunden stehen. Zeigt sich ein geringer Niederchlag, so darf man — da derselbe Fluorcalcium enthalten kann — nicht versäumen, ihn abzufiltriren, das Filter einzuäschern und die Asche nach §. 138. 5. auf Fluor zu prüfen. — Zu dem Filtrat oder der klar gebliebenen Flüssigkeit, welche man in einen kleinen Kolben bringt, fügt man nun tropfenweise und vorsichtig Schwefelammonium, bis dasselbe in mässigem Ueberschuss vorhanden ist. Man verstopft das Kölbchen, lässt es stehen, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit gelblich (nicht aber grünlich) ist, und filtrirt alsdann rasch ab. — Den Niederschlag prüft man vor dem Löth-

---

*) Sollte ein Wasser kein Eisen enthalten, so müsste man demselben nach Zusatz des Chlorwassers ein wenig Eisenchlorid zufügen.

rohre mit Soda auf **Mangan**, das Filtrat aber versetzt man mit Salzsäure bis zum Vorwalten, erwärmt die Flüssigkeit auf 70—80° C. und lässt sie an einem warmen Orte 12 Stunden stehen. Enthielt der Niederschlag **Arsensäure**, so enthält der abgeschiedene Schwefel Schwefelarsen. Man prüft ihn darauf, indem man denselben mit etwas Ammon digerirt, das Filtrat unter Zusatz von einem Körnchen kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrom behandelt (§. 127). — Die von dem Schwefelniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit (welche alle Thonerde und Phosphorsäure enthalten muss) versetzt man mit etwas vollkommen reinem salpetersaurem Kali oder Natron, verdampft sie in einer kleinen Platinschale zur Trockne, erhitzt den Rückstand, bis alle Ammonsalze verjagt sind und alle Weinsteinsäure zerstört ist, erwärmt denselben darauf mit Salzsäure und Wasser, filtrirt, versetzt die eine Hälfte mit Ammon bis eben zur alkalischen Reaction und lässt an einem warmen Orte mehrere Stunden stehen. Bildet sich ein flockiger Niederschlag, so ist die Gegenwart der **Thonerde** erwiesen. Die andere Hälfte prüft man mittelst molybdänsauren Ammons auf **Phosphorsäure**, soferne man diese Säure (oben in 1) noch nicht gefunden hat.

c) Den Rest des durch Abdampfen der 20 Pfund Mineralwasser erhaltenen Rückstandes verwendet man zur Prüfung auf Lithion. Man kocht zu dem Ende denselben mit Wasser und so viel Salzsäure, dass die Lösung deutlich sauer reagirt, fügt Ammon, kohlensaures und etwas oxalsaures Ammon zu, lässt längere Zeit an einem warmen Orte stehen und filtrirt alsdann den in der Regel starken Niederschlag von kohlensaurem Kalk etc. ab. Das Filtrat verdampft man zur Trockne, glüht den Rückstand zur Verjagung der Ammonsalze, löst ihn wieder in Wasser und etwas Salzsäure, setzt Natronlauge zu bis zum Vorwalten, filtrirt nach einiger Zeit die gefällte Magnesia ab und verdampft das Filtrat unter Zusatz von phosphorsaurem Natron zur Trockne. Bleibt beim Behandeln des Rückstandes mit kaltem Wasser ein weisses Pulver ungelöst, so lässt dies auf **Lithion** schliessen. In Betreff weiterer Prüfung desselben vergl. §. 90.

Man kocht eine grosse Portion Wasser unter Zusatz von etwas überschüssigem kohlensaurem Natron bis zu starker Concentration ein, filtrirt, sättigt das Filtrat fast mit Salzsäure, verdampft kochend, bis fast zur Trockne, filtrirt den kleinen Rest Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab, säuert eine Probe mit Salzsäure an und prüft dieselbe mit Curcumapapier (§. 194. 2. ε.) auf **Borsäure**. Findet sich dieselbe (was namentlich bei heissen Quellen der Fall sein dürfte, im Kochbrunnen zu Wiesbaden fand ich sie), so prüft man den Rest der Flüssigkeit, nach dem Abdampfen zur Trockne, nach §. 136. 5.

4) Sollte man in 1 Ammon noch nicht deutlich gefunden haben, so versetzt man eine grössere Menge Wasser mit Salzsäure bis zur sauren Reaction und kocht in einer Retorte stark ein. Man fügt alsdann durch den Tubus aus frisch ausgeglühtem Kalkhydrat bereitete Kalkmilch im Ueberschuss zu, kocht, leitet die Dämpfe in einen ganz verdünnte Salzsäure enthaltenden Kolben, der von aussen durch Eis oder kaltes Wasser kalt zu erhalten ist, dampft schliesslich dessen Inhalt fast zur Trockne ein und prüft mit Kalkhydrat oder auch mittelst Platinchlorids auf Ammon.

### 2. Untersuchung der Sinterabsätze.

### §. 202.

1) Man digerirt eine grosse Portion (etwa 200 Grm.) des von Unreinigkeiten durch Auslesen, Absieben, Schlämmen etc. und von anhängenden löslichen Salzen durch Auswaschen befreiten Ochers oder Sinters mit Wasser und Salzsäure, bis sich alles Lösliche gelöst hat, verdünnt, lässt erkalten, filtrirt ab und wäscht den Rückstand aus.

a) *Untersuchung des Filtrats.*

$\alpha$) Man sättigt die Hälfte des Filtrats fast mit kohlensaurem Natron, fügt etwas schwefelsaures Natron oder Kali zu und lässt 24 Stunden in gelinder Wärme stehen. — Hat sich nach dieser Zeit ein Niederschlag gebildet, so filtrirt man denselben ab, wäscht ihn aus, übergiesst ihn mit Schwefelwasserstoffwasser, um einen etwaigen Gehalt an schwefelsaurem Bleioxyd nicht zu übersehen, und prüft ihn auf Baryt und Strontian, wie oben (§. 201. 2. b. $\beta$. aa.) angegeben. Die von dem eben besprochenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit kocht man mit schwefligsaurem Natron, wenn nöthig, unter Zusatz von etwas Salzsäure (die Flüssigkeit muss immer sauer bleiben), um das Eisenoxyd in Oxydul und etwaige Arsensäure in arsenige Säure zu verwandeln, erhitzt zuletzt, bis alle schweflige Säure ausgetrieben ist, und leitet in die Flüssigkeit einige Stunden lang einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases; dann lässt man die Flüssigkeit so lange an einem mässig warmen Orte stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nur noch schwach ist, und filtrirt einen etwa entstandenen Niederschlag ab. — Nach dem Auswaschen digerirt man denselben mit verdünnter Natronlauge und etwas Schwefelnatrium, filtrirt ab und versetzt die Lösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so prüft man a) eine Probe desselben auf Arsen mittelst Cyankaliums und Soda im Kohlensäurestrom, b) den Rest behandelt man nach §. 180, um auch etwaige Spuren von Antimon und Zinn nicht zu übersehen.

Blieb beim Behandeln des Schwefelwasserstoffniederschlages mit Natronlauge und Schwefelnatrium ein Rückstand, so kocht man denselben sammt dem Filter mit sehr wenig verdünnter Salpeter-

säure, filtrirt, wäscht das Filter aus, übergiesst es — nach vollständigem Auswaschen — mit Schwefelwasserstoffwasser, um etwa ausgeschiedenes schwefelsaures Bleioxyd nicht zu übersehen, versetzt das Filtrat mit etwas reiner Schwefelsäure, verdampft es im Wasserbade zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Wasser. Bleibt ein Rückstand, so ist derselbe schwefelsaures Bleioxyd. Zur Sicherstellung prüft man, ob derselbe, abfiltrirt und ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz wird. — Die von etwaigem schwefelsaurem Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit prüft man a) mit Ammon, b) mit Ferrocyankalium auf Kupfer.

Die von dem Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit oxydirt man mit Salpetersäure, sättigt fast mit kohlensaurem Natron, fügt dann zu der lauwarmen Flüssigkeit kohlensauren Baryt, lässt 24 Stunden stehen und filtrirt ab. — Den wohl ausgewaschenen Niederschlag löst man in Salzsäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus und prüft alsdann auf Thonerde und Phosphorsäure (die Gegenwart des Eisens ergiebt sich in der Regel aus dem Augenschein) nach der in §. 201. 2. b. β. bb. angegebenen Weise.

Die Flüssigkeit, welche von dem durch kohlensauren Baryt entstandenen Niederschlage abfiltrirt wurde, versetzt man kochend mit Schwefelsäure zur Ausfällung des Baryts, filtrirt, versetzt in einem Kolben mit Ammon und Schwefelammonium und lässt 12 Stunden an einem warmen Orte stehen. Bildet sich ein Niederschlag, so ist derselbe auf Mangan und Zink zu prüfen (§. 182). Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit prüft man alsdann wie gewöhnlich auf Kalk*) und Magnesia.

β) Eine Probe der salzsauren Lösung versetzt man mit Chlorbaryum und lässt 12 Stunden an einem warmen Orte stehen. Weisser Niederschlag: Schwefelsäure.

γ) Den Rest fällt man in einem Kolben mit Ammon, lässt verschlossen 12 Stunden stehen, filtrirt, trocknet den Niederschlag, zerreibt ihn und prüft durch Behandlung mit Schwefelsäure in einem Platintiegel (§. 138. 5. und 6.) auf Fluor (welches beim Behandeln des Sinters mit Salzsäure als Kieselfluorcalcium in Lösung gekommen sein kann und sich alsdann in dem Ammonniederschlage als Fluorcalcium befinden muss). — Erhitzt man den Rückstand, bis alle Schwefelsäure verjagt ist, und digerirt den Rückstand mit Salzsäure, so bleibt die in die salzsaure Lösung übergegangene Kieselsäure zurück.

b) *Untersuchung des Rückstandes.* Derselbe besteht in der Regel aus Kieselsäure, Thon und organischen Materien, kann aber auch schwe-

---

*) Man findet hier natürlich nicht allen Kalk, sondern nur eine der Löslichkeit des *schwefelsauren Kalkes* entsprechende Menge.

felsauren Baryt und Strontian, so wie Fluorcalcium enthalten. Man kocht ihn zunächst mit Kali- oder Natronlauge, um die Kieselsäure zu lösen, prüft alsdann den Rückstand nach §. 138. 5. respect. 6. auf Fluor, verdampft die Schwefelsäure und schmelzt den Rückstand mit kohlensaurem Natronkali. Den beim Auskochen mit Wasser bleibenden Rückstand löst man in etwas Salzsäure, kocht, fügt Ammon zu, filtrirt etwa gefällte Thonerde ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht den Rückstand, löst ihn wieder in ganz wenig Wasser, unter Zusatz von einem Tropfen Salzsäure, und prüft auf Baryt und Strontian, wie oben (§. 201. 2. b. β.) angegeben.

2) Man kocht den Ocher oder Sinter andauernd mit concentrirter Kali- oder Natronlauge und filtrirt ab.

a) Einen Theil des Filtrats säuert man mit Essigsäure an, fügt Ammon zu, filtrirt den Niederschlag von Thonerde und Kieselsäurehydrat, der in der Regel entsteht, nach 12 Stunden ab, setzt wieder Essigsäure zu bis sauer, dann eine Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd. Entsteht ein bräunlicher Niederschlag, so ist derselbe quellsatzsaures Kupferoxyd. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit kohlensaurem Ammon, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat, und erwärmt. Entsteht ein bläulich-grüner Niederschlag, so ist er quellsaures Kupferoxyd.

b) Im Falle man Arsen gefunden hat, verwendet man den Rest der alkalischen Flüssigkeit, um festzustellen, ob dasselbe im Sinter als arsenige oder als Arsensäure vorhanden ist. Vergl. §. 129.

## IV. Analyse der Acker- oder Walderde.

### §. 203.

Wenn auf einem Boden eine Pflanze wächst, so muss der Boden auch alle diejenigen Stoffe enthalten, welche sich in der Pflanze finden, mit Ausnahme von denen, welche ihr durch Luft und Regen zugeführt worden sein können. Es gestattet uns somit die Beobachtung, dass auf einem Boden, z. B. in einem nackten Felsen, eine Pflanze wächst, deren Bestandtheile wir kennen, einen Schluss auf viele Bestandtheile des Bodens, sie erspart uns in mancher Beziehung eine qualitative Analyse. —

Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so kann es ganz überflüssig erscheinen, die qualitative Analyse eines Bodens vorzunehmen, auf welchem Pflanzen noch wachsen können, denn die Aschen der Pflanzen enthalten bekanntlich fast immer dieselben Bestandtheile; ihre Verschiedenheit wird hauptsächlich durch die abweichenden Mengenverhältnisse der einzelnen bedingt. — Nimmt man aber bei der qualitativen Analyse auch — soweit es durch Schätzung möglich ist — Rücksicht auf die Menge *der einzelnen* Bestandtheile und ferner auf den Zustand, in dem sie sich *befinden*, so kann eine solche, wenn sie mit einer mechanischen Trennung

r Gemengtheile des Bodens und einer Prüfung der physikalischen genschaften *) desselben verbunden wird, zur Beurtheilung der Bonbeschaffenheit schon recht brauchbare Resultate liefern, was um so chtiger ist, als zeitraubende quantitative Analysen für praktische Landrthe schon ungleich schwieriger ausführbar sind.

Da die Pflanzen nur gelöste Bestandtheile aufzunehmen vermögen, so : es von besonderer Wichtigkeit, bei der qualitativen Analyse darauf icksicht zu nehmen, welche schon durch reines Wasser gelöst werden, elche zu ihrer Lösung einer Säure (in der Natur hauptsächlich der Kohnsäure) bedürfen, und welche andere endlich weder in Wasser noch in iuren löslich sind, somit vorläufig der Pflanze Nahrungsstoffe noch nicht fern können. — In Betreff der letzteren ist es dann weiter interesnt, die Frage zu beantworten, ob die Bestandtheile leicht, schwer oder cht verwitterbar sind und welche Producte sie dabei liefern **).

Um diese Gesichtspunkte möglichst zu berücksichtigen, muss man her bei der Analyse einer Ackererde die schon in reinem Wasser, die r in Säuren und die gar nicht löslichen Bestandtheile gesondert unterchen. Die Prüfung auf organische Materien endlich erfordert ein benderes Verfahren.

Die Untersuchung zerfällt demnach in folgende 4 Abtheilungen.

### 1. Bereitung des Wasserauszugs und Untersuchung desselben.

### §. 204.

Man verwendet hierzu etwa 2 Pfd. (1000 Grm.) der lufttrocknen rde. Die Bereitung eines klaren Wasserauszuges ist nicht ganz leicht, dem man, wenn man nach gewöhnlicher Weise die Erde mit Wasser gerirt oder kocht, und dann abfiltrirt, nur zu bald inne wird, wie sehr r feine Thon diese Arbeit erschwert, da er erstlich die Poren des Filrs verstopft und zweitens fast immer, wenigstens im Anfang, das Filat trübt. — Am praktischsten erwies sich mir das folgende zu diesem ehufe von Fr. Schulze (siehe die Anmerkung) vorgeschlagene Verfahn. Man verschliesst die Spitze mehrerer mittelgrossen Trichter mit einen Filterchen von grobem Löschpapier, befeuchtet diese, drückt sie ı die Wände gut an und bringt dann die lufttrockene, nicht pulverisirte ler auch nur zerdrückte Erde (am besten ist es, wenn der grösste Theil erselben aus erbsen- bis wallnussgrossen Klössen besteht) in die Trichr, so zwar, dass dieselben nur etwa zu $^2/_3$ angefüllt werden. Man giesst m destillirtes Wasser auf, so dass es über der Erde steht, giesst das

*) In Bezug auf die mechanische Scheidung der Gemengtheile eines Bodens, auf die Prüfung der physikalischen Eigenschaften und der chemischen Beschaffenheit vergleiche die „Anleitung zur Untersuchung der Ackererden auf ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Bestandtheile von Franz Schulze.“ Journ. für prakt. Chemie. Bd. 47. p. 241.

**) Genaueres hierüber in meiner „Chemie für Landwirthe, Forstmänner und Cameralisten“, Braunschweig bei Vieweg, 1847. pag. 485.

erst ablaufende Filtrat, wenn es ein wenig trübe sein sollte, nochmals oben auf und lässt ruhig abtropfen, füllt die Trichter von Neuem und lässt ein zweites und drittes Mal ablaufen. — Man vereinigt alsdann die Filtrate; den Inhalt des einen Trichters übergiesst man aber auf's Neue wiederholt mit heissem Wasser, um denselben so weit thunlich auszulaugen, da er zur Bereitung des Säureauszugs dienen soll.

a) Von der Wasserlösung verdampft man in einer Porzellanschale $^2/_3$ vorsichtig bis zu starker Concentration, filtrirt eine Probe ab, prüft ihre Reaction, hebt einen Theil zur Prüfung auf organische Materien nach 4. auf, den Rest aber erwärmt man und fügt Salpetersäure zu. Gasentwicklung zeigt ein kohlensaures Alkali an. Man prüft alsdann mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor. — b) Den Rest der concentrirten Flüssigkeit bringt man sammt dem Niederschlag, der sich in der Regel bildet, in eine kleine Porzellan- besser Platinschale, verdampft zur Trockne und erhitzt den bräunlichen Rückstand vorsichtig über der Lampe bis zur Zerstörung der organischen Materien. Bei Anwesenheit von salpetersauren Salzen findet hierbei je nach ihrer Menge eine stärkere oder geringere Verpuffung Statt. c) Von dem gelinde geglühten Rückstand prüft man eine kleine Probe mit Soda in der Löthrohrflamme auf Mangan. d) Den Rest erwärmt man mit Wasser, setzt etwas Salzsäure zu (Aufbrausen zeigt Kohlensäure), verdampft zur Trockne, erhitzt ein wenig stärker, um die Kieselsäure vollständig abzuscheiden, befeuchtet mit Salzsäure, fügt Wasser zu, erwärmt und filtrirt ab. — Der ausgewaschene Rückstand enthält meist etwas Kohle, ferner ein wenig Thon (wenn der Wasserauszug nicht völlig klar war), endlich Kieselsäure. Um letztere zu erkennen, durchbohrt man die Spitze des Filters, spritzt den Rückstand durch, kocht mit kohlensaurer Natronlösung, filtrirt, sättigt mit Salzsäure, verdampft zur Trockne und nimmt mit Wasser auf, wobei dieselbe zurückbleibt.

e) Von der salzsauren Lösung prüft man ein Theilchen mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, den Rest versetzt man mit Ammon, filtrirt den Niederschlag ab, schlägt aus dem Filtrat den Kalk mit oxalsaurem Ammon nieder und verfährt zur Auffindung und Abscheidung der Magnesia, sowie zur Nachweisung des Kali's und Natrons genau nach dem Gang der Analyse (§. 185).

f) Den Ammonniederschlag löst man in etwas Salzsäure, prüft ein Theilchen der Lösung mit Ferrocyankalium oder Schwefelcyankalium auf Eisen, den Rest aber versetzt man mit Ammon bis zum mässigen Vorwalten, dann mit Essigsäure im gelinden Ueberschuss. Bleibt ein weisser Niederschlag, so ist derselbe phosphorsaures Eisenoxyd (Thonerde kommt nicht leicht in dem Wasserauszuge vor, Fr. Schulze fand solche nie darin), man filtrirt ihn ab, versetzt mit oxalsaurem Ammon und lässt einige Zeit stehen. Bildet sich ein Niederschlag, so rührt derselbe von Kalk her, der in Verbindung mit Phosphorsäure in den Ammonniederschlag übergegangen ist. Man filtrirt ihn ab, versetzt mit

Ammon im Ueberschuss und rührt um. Entsteht sogleich oder nach längerer Zeit ein krystallinischer Niederschlag, so zeigt derselbe phosphorsaure Magnesia an. Fügt man alsdann zum Filtrat etwas Magnesialösung, so findet man die mit dem Kalk in Verbindung gewesene Phosphorsäure.

g) Von dem letzten Drittel des Wasserauszuges prüft man, falls man Eisen gefunden hat, eine Probe mit Ferridcyankalium, eine andere mit Schwefelcyankalium, beide nach Zusatz von etwas Salzsäure, um sich über die Oxydationsstufe zu belehren, in der das Eisen vorhanden ist. — Den Rest des Wasserauszuges versetzt man mit ein wenig Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade fast zur Trockne, und prüft den Rückstand durch Zumischen von Kalkhydrat auf Ammon.

### 2. Bereitung des Säureauszugs und Untersuchung desselben.

### §. 205.

a) Von der durch Wasser möglichst erschöpften Erde (ein vollständiges Auswaschen lässt sich meist gar nicht ausführen) erhitzt man etwa 50 Grm. mit mässig starker Salzsäure (Aufbrausen zeigt Kohlensäure) einige Stunden im Wasserbade, filtrirt und prüft zunächst kleine Proben auf Schwefelsäure, Eisenoxydul und Oxyd wie in 1. b) Den Rest verdampft man in einer Porzellanschale zur Trockne, erhitzt unter Umrühren ein wenig stärker, befeuchtet mit Salzsäure, nimmt mit Wasser auf und filtrirt ab. c) Der Rückstand wird ausgewaschen, dann in einem Platintiegel geglüht, um nach dem Verbrennen der organischen Materie zurückgebliebene Kieselsäure wahrnehmen zu können. — d) Das Filtrat versetzt man mit Ammon bis zur Abstumpfung der freien Säure, dann mit Schwefelammonium, filtrirt ab und prüft im Filtrat auf Kalk, Magnesia, Kali und Natron wie in 1. — e) Den in der Regel durch Schwefeleisen schwarzen Niederschlag wäscht man mit etwas Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, durchbohrt das Filter, spritzt ihn in eine Porzellanschale durch, setzt Salzsäure zu und kocht, bis sich der Niederschlag (bis auf den ausgeschiedenen Schwefel) gelöst hat und die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Man filtrirt nun, fügt kohlensaures Natron (am besten trocknes) zu, bis zur alkalischen Reaction, sodann Natronlauge in nicht zu geringer Menge, kocht einige Zeit und filtrirt ab. — f) Die Flüssigkeit prüft man auf Thonerde und Phosphorsäure nach §. 182. 1. a., — den Rückstand aber behandelt man zur Prüfung auf Mangan, Eisen, Phosphorsäure, sowie auf mit letzterer verbundene Kalk- und Bittererde genau nach §. 182. 2. a. β. aa.

### 3. Untersuchung der in Wasser und Säuren unlöslichen unorganischen Bestandtheile.

### §. 206.

Beim Erwärmen mit Salzsäure (§. 205. a.) bleibt immer noch der grösste Theil der Erde ungelöst. Will man auch diesen einer chemischen Un-

tersuchung unterwerfen, so wäscht man ihn aus, trocknet ihn, trennt durch Sieben die gröberen Steine und Steinchen von dem Thon und Sand, scheidet wohl auch noch die beiden letzteren durch Schlämmen und unterwirft schliesslich die einzelnen Gemengtheile dem Gange der Analyse, welchen wir oben für die Silicate kennen gelernt haben, §. 193.

### 4. Untersuchung der organischen Bestandtheile des Bodens *).

### §. 207.

Die organischen Bestandtheile des Bodens, welche auf seine Fruchtbarkeit sowohl durch ihre physikalische, als durch ihre chemische Wirkung einen so grossen Einfluss üben, sind theils Pflanzentheile mit noch erkennbarer Structur (Strohtheile, Wurzeln, Unkräutersamen etc.), theils Pflanzenverwesungsproducte, welche gewöhnlich unter dem Namen Humus zusammengefasst werden, aber ihren Bestandtheilen und Eigenschaften nach von mannigfaltiger Art sind, je nachdem sie aus der Verwesung stickstoffhaltiger oder stickstofffreier Pflanzenstoffe hervorgegangen,— ohne oder unter Mitwirkung von Alkalien oder alkalischen Erden entstanden, — und in ihren Umsetzungsprocess erst eingetreten, oder aber darin schon weiter fortgeschritten sind. — Alle diese Bestandtheile zu sondern, wäre eine äusserst schwierige und noch dazu wenig lohnende Arbeit; man kann sich daher bei der qualitativen Analyse einer Erde in Betreff ihrer organischen Bestandtheile sehr wohl mit folgenden Versuchen begnügen.

#### a. *Untersuchung der in Wasser löslichen organischen Substanzen.*

Man verdampft die in §. 204. a. zu dem vorliegenden Zwecke aufbewahrte Probe im Wasserbade zur völligen Trockne, und behandelt den Rückstand mit Wasser. Die in Verbindung mit Basen in Lösung gewesene Ulmin-, Humin- und Geïnsäure bleiben ungelöst, während sich Quellsäure und Quellsatzsäure in Verbindung mit Ammon lösen; wie man die letzteren nachweist, ist §. 202. 2. angegeben.

#### b. *Behandlung mit kohlensaurem Alkali.*

Von der mit Wasser erschöpften Erde trocknet man eine Portion, trennt durch Absieben die Stroh-, Wurzel- etc. Theilchen sammt den Steinchen von der feineren Erde, digerirt letztere bei 80 — 90° C. einige Stunden lang mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Scheiden sich braune Flocken aus, so rühren dieselben von Ulmin-, Humin- oder Geïnsäure her. Je mehr Ulminsäure zugegen ist, um so heller braun, je mehr Humin- oder Geïnsäure vorhanden ist, um so dunkler braun ist der Niederschlag.

*) *Vergl.* in Betreff derselben meine Chemie für Landwirthe etc. §. 282 bis *§. 285.*

c. *Behandlung mit kaustischem Alkali.*

Die in b. mit kohlensaurer Natronlauge ausgekochte und mit Wasser ausgewaschene Erde kocht man mit Kalilauge einige Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, verdünnt, filtrirt und wäscht aus. Die braune Flüssigkeit behandelt man wie in b. Die hier ausgeschiedene Ulmin- und Huminsäure sind erst durch das Kochen mit Kalilauge aus Ulmin und Humin entstanden.

## V. Auffindung unorganischer Körper bei Gegenwart von organischen.

### §. 208.

Wie sehr die Auffindung unorganischer Körper durch die Gegenwart färbender, schleimiger etc. organischer Stoffe erschwert werde, und dass man jene oft erst nach vollständiger Zerstörung der letzteren bewerkstelligen könne, begreift sich leicht, wenn man bedenkt, dass man in dunkelgefärbten Lösungen keine Färbungen oder Niederschläge wahrnehmen, schleimige Flüssigkeiten nicht filtriren kann etc. — Da man nun, sowohl bei Untersuchung von Arzneistoffen, als auch namentlich dann, wenn es sich darum handelt, in Speisen oder in einem Mageninhalte unorganische Gifte nachzuweisen, wie endlich bei Prüfung von Pflanzen, Thieren oder einzelnen Theilen derselben auf ihre unorganischen Bestandtheile, sehr oft in den Fall kommt, diese Schwierigkeiten überwinden zu müssen, so will ich im Folgenden die Wege bezeichnen, die sowohl im Allgemeinen, als auch in speciellen Fällen am besten zum Ziele führen.

1. Allgemeine Regeln zur Auffindung unorganischer Körper bei Gegenwart von organischen Substanzen, die durch Farbe, Consistenz oder sonstige Eigenschaften die Anwendung der Reagentien oder das Erkennen der hervorgebrachten Erscheinungen hindern.

### §. 209.

Es können hier natürlicherweise nur die in den meisten Fällen anwendbaren Methoden angeführt werden, deren durch besondere Verhältnisse bedingte Modification dem Arbeitenden überlassen bleibt.

1) **Der Körper löst sich in Wasser, die Lösung hat aber dunkle Farbe oder schleimige Consistenz.**

a) Man kocht einen Theil der Lösung mit Salzsäure und fügt nach und nach chlorsaures Kali zu, bis die Flüssigkeit dünnflüssig und entfärbt ist, alsdann erhitzt man, bis der Chlorgeruch verschwunden, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Mit diesem Filtrat verfährt man nach dem gewöhnlichen Gange und beginnt bei §. 178.

b) Man kocht einen andern Theil eine Zeit lang mit Salpetersäure ... prüft das Filtrat auf Silber, Kali und Chlorwasserstoffsä... Gelingt die Zerstörung der färbenden, schleimigen etc. Substanzen ... Salpetersäure gut, so ist diese Art der Behandlung überhaupt vorzuziehen.

c) Thonerde und Chromoxyd würde man (weil sie aus Flüss... keiten, die nichtflüchtige organische Substanzen enthalten, d... Ammon und Schwefelammonium nicht gefällt werden) bei die... Verfahren übersehen können. Hat man Ursache, auf sie Rücksi... zu nehmen, so muss man eine dritte Probe der Substanz mit Sa... ter und etwas kohlensaurem Natron verpuffen und die geschmol... Masse mit Natronlauge auskochen. Die Thonerde findet man ... dann, indem man mit Salpetersäure sauer macht, dann Ammon ... fügt, das Chrom (welches als chromsaures Alkali vorhanden ... im Filtrat, nach Zusatz von Essigsäure mit essigsaurem Bleioxyd.

2) Der Körper löst sich nicht oder nur theilweise in k... chendem Wasser, die Lösung lässt sich abfiltriren. M... filtrirt und verfährt mit der Lösung entweder nach §. 177, oder, we... sie entfärbt werden muss, nach §. 209. 1. — Der Rückstand kann v... verschiedener Natur sein.

a) Er ist fettig. Man entfernt das Fett durch Aether und verfä... mit etwaigem Rückstande nach §. 167.

b) Er ist harzartig. Man wendet statt des Aethers Alkohol od... auch beide nach einander an.

c) Er ist von anderer Natur, z. B. Holzfaser etc.

α) Man trocknet und glüht einen Theil in einem Porzellan- ode... Platingefäss bis zur gänzlichen oder theilweisen Einäscherung... kocht den Rückstand mit Salpetersäure und Wasser und prüft di... Lösung nach §. 177. III.; einen etwaigen Rückstand aber nac... §. 191.

β) Man behandelt eine zweite Portion, zur Prüfung auf schwer... Metalle, genau nach der §. 209. 1. a. angegebenen Methode. – (Durch das in α eingeschlagene Verfahren verflüchtigen sic... nämlich nicht allein etwa vorhandene Quecksilberverbindungen, so... dern es kann sich auch Arsen, Cadmium, Zink etc. verflüchtigen...

γ) Den Rest prüft man durch Zusammenreiben mit Kalkhydrat a... Ammon.

3) Der Körper gestattet seiner Beschaffenheit nach ke... Filtriren, überhaupt keine Trennung des Gelösten v... dem Ungelösten.

Man schlägt in dem Falle dasselbe Verfahren ein, welches in 2 ... den in Wasser unlöslichen Rückstand vorgeschrieben ist.

In Betreff der nach α verkohlten Masse ist es häufig zweckmäss... die bei schwacher Hitze verkohlte Masse mit Wasser auszukochen, ...

ung für sich zu prüfen, den Rückstand auszuwaschen, weiter einzu-
hern und die Asche ebenfalls zu untersuchen.

## 2. Auffindung unorganischer Gifte in Speisen, Leichnamen etc. — bei gerichtlich-chemischen Fällen *).

### §. 210.

Zuweilen wird dem Chemiker die Aufgabe gestellt, eine Speise, den
alt eines Magens, eine Leiche etc. auf ein etwa darin enthaltenes
ft zu untersuchen, um den Thatbestand einer unfreiwilligen oder ab-
htlichen Vergiftung festzustellen, — häufiger aber wird die Frage spe-
ller gestellt und er nur aufgefordert, zu entscheiden, ob in der oder
er Substanz ein Metallgift vorhanden sei, — oder auch ganz speciell, ob
Arsenik, Blausäure oder ein anderes bestimmt genanntes Gift ent-
lte; sei es nun, dass die Vergiftungserscheinungen zu einer solchen
ecielleren Frage berechtigen, sei es, dass der Untersuchungsrichter aus
deren Ursachen in der Lage ist oder zu sein glaubt, dieselbe so stellen
können.

Offenbar ist die Aufgabe um so leichter zu lösen, je specieller die
age gestellt wird. Aber, auch wenn sie sich nur auf einen bestimmten
off, z. B. auf Arsenik, bezieht, der Chemiker handelt dann am vor-
htigsten, wenn er ein Verfahren einschlägt, das ihm nicht bloss die
uffindung des einen, vielleicht ohne triftige Gründe vermutheten, Gif-
s gestattet, sondern ihn auch über die Anwesenheit oder Abwesenheit
derer ähnlicher Gifte belehrt, indem eben immer bedacht werden muss,
ass das Corpus delicti nur einmal vorhanden ist.

Wollte man aber darin zu weit gehen und etwa ein Verfahren auf-
ellen, welches sich auf alle möglichen Gifte erstreckte, so liesse sich
in solches offenbar am Schreibtische ausarbeiten, die Praxis würde aber
ur zu bald lehren, dass die nothwendige Umständlichkeit eines solchen
erfahrens die leichte Ausführbarkeit und die Sicherheit des Erfolges so
ehr beeinträchtigte, dass der Nachtheil grösser wäre, als der Vortheil.

Auch gestatten in der Regel die begleitenden Umstände wenigstens
inen ziemlich sicheren Schluss auf die Gruppe, welcher das Gift ange-
ört haben muss. — Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, stelle ich im
olgenden

1) ein Verfahren auf, welches die Auffindung der kleinsten Mengen von Arsen mit grösster Sicherheit verbürgt, eine Gewichtsbestimmung

*) Vergleiche hierüber: a) Meine Abhandlung über die Stellung des Chemikers bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen etc. — Annal. der Chem. u. Pharm. 49. 275. und b) Meine und v. Babo's Abhandlung über ein neues, unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen. Annal. der Chem. u. Pharm. 49. 287.

desselben zulässt und dabei die Auffindung aller anderen Metallgifte gestattet,

2) ein Verfahren zur Ermittelung der Blausäure, welches die Substanz weder zur Untersuchung auf Metallgifte noch auf Alkaloide unbrauchbar macht.

Es macht somit dieser Abschnitt nicht Anspruch darauf, eine vollständige Anleitung zu allen möglichen gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu geben; was er aber giebt, ist durch eigene Erfahrung erprobt und bewährt. Auch wird das hier Gebotene in den meisten Fällen ausreichen, zumal ich auch unten, als Anhang zu dem Abschnitt, der über die Alkaloide handelt, ein Verfahren angeben werde zu deren Ermittelung in gerichtlichen Fällen.

## A. Verfahren zur Ausmittelung des Arsens.

### §. 211.

Von allen Metallgiften ist das Arsen das gefährlichste und das am häufigsten — namentlich zur absichtlichen Vergiftung Anderer — angewendete. Unter den Arsenverbindungen aber nimmt die arsenige Säure (der weisse Arsenik) wiederum die erste Stelle ein, weil sie 1) schon in kleiner Gabe tödlich wirkt, 2) sich durch den Geschmack nicht oder nur wenig verräth und 3) nur zu leicht zu bekommen ist.

Da sich nun die arsenige Säure in Wasser wenig und — vermöge ihrer Unbenetzbarkeit — namentlich sehr langsam löst, so ist in der Regel der grössere Theil der verschluckten Quantität im Körper noch in unaufgelöstem Zustande vorhanden; — da ferner das kleinste Körnchen sogleich und mittelst eines höchst einfachen Versuches sich erkennen lässt, und endlich — man mag von in den Knochen etc. normal vorkommendem Arsen denken, was man will — so viel gewiss ist, dass wenigstens niemals arsenige Säure in Körnchen oder Pulver im Körper normal vorkommt, so hat man stets eine besondere Sorgfalt darauf zu richten, arsenige Säure in Substanz aufzufinden; und in der Regel gelingt dies.

### a. *Verfahren zur Auffindung ungelöster arseniger Säure.*

### §. 212.

1) Hat man eine Speise, Ausgebrochenes oder dergleichen zu untersuchen, so mengt man das Ganze so weit thunlich gleichförmig, hebt $^1/_3$ für unvorhergesehene Fälle auf, die anderen $^2/_3$ aber rührt man in einer Porzellanschale mit destillirtem Wasser an, lässt ein wenig stehen und giesst alsdann die Flüssigkeit sammt den leichteren suspendirten [Theil]chen in eine andere Porzellanschale ab. Man wiederholt dies Ab-

schlämmen noch einigemal und zwar, wenn dies möglich ist, zweckmässig mit Hülfe einer und derselben Flüssigkeit, welche man zu dem Behufe aus der zweiten Porzellanschale wieder in die erste giesst etc. Zuletzt schlämmt man nochmals mit etwas reinem Wasser ab, entfernt die Flüssigkeit so weit thunlich und beobachtet nun genau, ob man kleine, weisse, harte, sandig anzufühlende, unter dem Glasstabe knirschende Körnchen findet. Ist dies nicht der Fall, so verfährt man nach §. 213, ist es aber der Fall, so liest man sie, oder einen Theil derselben, mit der Pincette aus, legt sie auf Fliesspapier und prüft alsdann ein oder mehrere Körnchen auf ihr Verhalten beim Erhitzen in einem Glasröhrchen, andere auf ihr Verhalten beim Glühen mit einem Kohlensplitterchen, vergl. §. 127. — Erhält man im ersten Falle ein weisses, krystallinisches Sublimat, im letzten einen glänzenden Arsenspiegel, so ist die Thatsache, dass die ausgelesenen, der Prüfung unterworfenen Körnchen arsenige Säure sind, mit Zuverlässigkeit bewiesen. — Handelt es sich darum, eine Gewichtsbestimmung des Arsens vorzunehmen, so vereinigt man den Inhalt beider Schalen und verfährt nach §. 213.

2) Ist der Gegenstand der Untersuchung ein Magen, so entleert man dessen Inhalt in eine Porzellanschale, stülpt denselben um und untersucht a) die Magenwandungen auf kleine weisse, harte, sandige Körnchen. Häufig sind die Stellen, an denen sie sitzen, geröthet; oft sitzen sie fest in der Haut. b) Von dem ausgegossenen, gleichförmig gemengten Inhalte behandelt man $^2/_3$ wie in 1 angegeben wurde, das letzte Drittel bewahrt man auf. — Ganz wie mit einem Magen verfährt man auch mit Gedärmen. In anderen Körpertheilen (etwa mit Ausnahme der Rachenhöhle und des Schlundes) kann sich arsenige Säure in Körnchen nicht vorfinden, sofern die Vergiftung durch den Mund geschah. — Haben sich Körnchen der fraglichen Art vorgefunden, so prüft man sie nach 1, — andernfalls verfährt man nach §. 213.

### b. *Verfahren zur Auffindung des Arsens, in welcher Verbindungsform es sich auch befinden mag, welches zugleich eine Gewichtsbestimmung desselben gestattet und auch die Gegenwart oder Abwesenheit anderer Metallgifte erkennen lässt* *).

### §. 213.

Hat man durch das in a angegebene Verfahren arsenige Säure nicht gefunden, so verdampft man die durch das Schlämmen verdünnte Masse

*) Das folgende Verfahren ist im Wesentlichen das, welches ich 1844 in Gemeinschaft mit L. v. Babo ausgearbeitet und veröffentlicht habe, vergl. Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 49, pag. 308. Dasselbe habe ich seither in sehr häufigen Fällen angewendet und unter meinen Augen anwenden lassen; es hat sich stets bewährt.

in der Porzellanschale im Wasserbade bis zur breiigen Consistenz; — hierzu mengt man betreffendenfalls $^2/_3$ des in Stücke zerschnittenen Magens, Darmcanals etc.

Liegen zur Untersuchung andere Körpertheile vor (Lunge, Leber etc.), so zerschneidet man sie ebenfalls in Stücke und verwendet $^2/_3$ zur Untersuchung.

Das Verfahren zerfällt in folgende Abtheilungen *):

### aa. Entfärbung und Auflösung.

Zu den in der Porzellanschale befindlichen Substanzen fügt man so viel reine Salzsäure, dass ihr Gewicht dem Gewichte der in dem Gemenge enthaltenen trocknen Substanzen etwa gleichkommt oder etwas grösser ist, und ferner so viel Wasser, dass das Ganze die Consistenz eines dünnen Breies bekommt. Die Schale wird hierauf im Wasserbade erhitzt, und in Zwischenräumen von 5 Minuten so lange unter Umrühren chlorsaures Kali in Portionen von etwa einer halben Drachme (2 Grm.) zu der heissen Flüssigkeit gesetzt, bis der Inhalt der Schale hellgelb, völlig homogen und dünnflüssig geworden ist. Wenn man diesen Punkt erreicht hat, so setzt man nochmals eine Portion chlorsauren Kali's hinzu und nimmt die Schale alsdann aus dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt vorsichtig, je nach seiner Menge, auf ein leinenes Seihetuch oder ein weisses Filter, lässt die Flüssigkeit völlig ablaufen und stellt sie einstweilen bei Seite. Den Rückstand wäscht man mit heissem Wasser gut aus, verdampft das Waschwasser im Wasserbade bis auf 3 bis 4 Unzen Rückstand, vereinigt diesen mit dem Hauptfiltrate, fügt zu der noch immer sehr sauren Flüssigkeit unter Umrühren so lange eine Auflösung von schwefligsaurem Natron, bis der Geruch der schwefligen Säure merklich hervortritt, und erhitzt alsdann nochmals etwa eine Stunde lang gelinde im Wasserbad, bis der Ueberschuss der schwefligen Säure verjagt ist.

### bb. Abscheidung des Arsens als Schwefelarsen.

Die nach aa. erhaltene, etwa 2 bis 3 Mal so viel als die angewendete Salzsäure betragende Flüssigkeit bringt man nach dem Erkalten in

*) Dass zu einer solchen Untersuchung nur Gefässe und Reagentien genommen werden dürfen, von denen man überzeugt sein kann, dass sie frei von Arsen, wie überhaupt von schweren Metallen und anderen Verunreinigungen sind, *versteht sich* von selbst.

ein Becherglas, leitet etwa 12 Stunden lang einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases hindurch, spült die Gasleitungsröhre mit etwas Ammon ab, vereinigt die erhaltene ammonhaltige Lösung mit der Hauptflüssigkeit und stellt das dieselbe enthaltende Glas, mit Druckpapier leicht bedeckt, so lange an einen sehr mässig warmen (30° C.) Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wird auf einem nicht zu grossen Filter gesammelt und ausgewaschen.

cc. Reinigung des rohen Schwefelarsens.

Den in bb. erhaltenen Niederschlag, welcher ausser organischen Materien alles vorhanden gewesene Arsen als Schwefelarsen enthält, und in dem möglichenfalls auch noch andere Schwefelmetalle zugegen sein können, trocknet man mit dem Filter in einer kleinen, im Wasserbade erhitzten Porzellanschale völlig, fügt tropfenweise rauchende Salpetersäure hinzu, bis Alles befeuchtet ist, und verdampft alsdann im Wasserbade zur Trockne. Zu dem Rückstande setzt man reines, zuvor erwärmtes Schwefelsäurehydrat bis zu gleichmässiger Befeuchtung, erhitzt alsdann 2 — 3 Stunden im Wasserbade, zuletzt bei etwas gesteigerter, immer aber nur gelinder Hitze (150° C.) im Sandbade, bis die verkohlte Masse eine bröckelnde Beschaffenheit annimmt. Den Rückstand behandelt man mit 10 — 20 Theilen destillirten Wassers im Wasserbade, filtrirt, wäscht den Rückstand mit heissem, destillirtem Wasser aus, bis die letztkommenden Tropfen nicht mehr sauer reagiren, und vereinigt die Waschwasser mit dem Filtrat.

dd. Gewichtsbestimmung des Schwefelarsens.

Die in cc. erhaltene wasserhelle Flüssigkeit wird mit etwas Salzsäure vermischt und alsdann genau nach der in bb. angegebenen Weise mit Schwefelwasserstoff gefällt. Den erhaltenen Niederschlag filtrirt man, nachdem die darüber stehende Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verloren hat, auf einem möglichst kleinen Filter ab, wäscht ihn sorgfältig aus, übergiesst ihn noch feucht auf dem Filter mit Ammonflüssigkeit, wäscht das Filter mit verdünntem Ammon so lange aus, als noch etwas aufgenommen wird, verdampft die ammoniakalische Flüssigkeit in einem kleinen, genau gewogenen Porzellanschälchen im Wasserbade, trocknet den Rückstand bei 100°, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt, und wägt ihn. Zeigt es sich nach der Reduction, dass der Rückstand nur aus Schwefelarsen bestand, so wird für je einen Theil desselben 0,8047 arsenige Säure, oder 0,6095 Arsen in Rechnung gebracht. Ist auf dem Filter ein in Ammon unlöslicher Rückstand geblieben, so ist derselbe auf Wismuth, Kupfer etc. zu untersuchen. — Blei, Zinn und Quecksilber können ausserdem auch

noch in dem in cc. erhaltenen kohligen Rückstande, und Silber und Blei auch in der zuerst (in aa) abgeseiheten oder abfiltrirten Masse enthalten sein, daher dieselben betreffendenfalls näher untersucht werden müssen *).

ee. Reduction des Schwefelarsens.

Auf die Darstellung des metallischen Arsens aus dem Schwefelarsen, den Schlussstein des ganzen Beweises, muss die grösste Sorgfalt verwendet werden. — Man bedient sich hierzu am sichersten und besten der §. 127 S. 113 empfohlenen Methode, d. h. man schmelzt das mit Cyankalium und Soda gemengte Schwefelarsen im langsamen Kohlensäurestrom. Dieses Verfahren ist gerade deshalb für gerichtliche Fälle so geeignet, weil es neben dem Vorzug grosser Genauigkeit sichere Gewähr gegen jede Verwechselung des Arsens mit einem anderen Körper (namentlich Antimon) bietet.

Zur Reduction verwendet man nicht die ganze Menge des in dem Schälchen enthaltenen, durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung gewonnenen Rückstandes, sondern nur einen Theil derselben, um dieselbe nöthigenfalls mehrmals wiederholen zu können.

Wären bei dem Schwefelarsen Schwefelzinn oder Schwefelantimon gewesen, so blieben die Metalle derselben beim Auflösen des in der Reductionsröhre befindlichen Rückstandes in regulinischer Form zurück (Antimon fände sich auch als Sulfosalz in der Lösung). Es müsste in solchem Falle, behufs der Gewichtsbestimmung des Arsens, der zu wägende Rest der Schwefelmetalle einer quantitativen Scheidung unterworfen werden, auf deren Beschreibung natürlicherweise hier nicht näher eingegangen werden kann.

---

*) Um den beim Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali ungelöst gebliebenen Rückstand auf Silber und etwa ungelöst gebliebene Blei-Verbindungen zu untersuchen, trocknet man denselben, zerreibt ihn mit einer gleichen Menge kohlensaurem und eben so viel salpetersaurem Natron oder Kali und trägt das Gemenge portionenweise in, in einer Porzellanschale schmelzendes salpetersaures Kali oder Natron ein. Man kocht alsdann die Masse mit Wasser, filtrirt und behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, — einen etwaigen Rückstand aber löst man in Salpetersäure und prüft die Lösung nach den im Gang der Analyse angegebenen Methoden auf Silber und Blei. — Den beim Verkohlen des Filters mit Schwefelsäure (in cc) und Auskochen mit Wasser gebliebenen Rückstand kocht man zuerst mit Kali- oder Natronlauge, dann mit Königswasser aus. Die Filtrate werden gesondert mit Schwefelwasserstoff behandelt. Den ausgewaschenen Rückstand glüht man endlich in einem Platintiegelchen, um zu prüfen, ob noch irgend etwas zurückbleibt. Entsteht in dem alkalischen Filtrat durch Schwefelwasserstoff kein (nach dem Auswaschen in verdünnten Säuren unlöslicher) Niederschlag (Blei), so versucht man, ob ein solcher etwa nach dem Ansäuern mit Salzsäure sich bildet (Zinn).

## B. Verfahren zur Ausmittelung der Blausäure.

### §. 214.

Hat eine wirkliche oder muthmassliche Vergiftung mit Blausäure stattgefunden und soll dieselbe aus Speisen oder dem Inhalte eines Magens abgeschieden und nachgewiesen werden, so ist es vor Allem nöthig, rasch zu handeln, da die Blausäure als ein leicht zersetzbarer Körper sich sonst zerlegen kann. Die Zersetzung erfolgt übrigens doch nicht so gar rasch, und namentlich dauert es längere Zeit, bis sich alle Blausäure zersetzt hat *).

Wenngleich sich nun die Blausäure schon mit ziemlicher Gewissheit, selbst bei kleinen Mengen, durch den Geruch erkennen lässt, so kann dies doch niemals als Beweis ihrer Anwesenheit gelten. Man muss sie vielmehr stets abscheiden und in bekannte Verbindungen überführen, um den Beweis ihrer Anwesenheit zu liefern.

Man prüft zu dem Ende zunächst die Reaction der zu untersuchenden, nöthigenfalls mit Wasser angerührten Masse, fügt, falls sie nicht schon stark sauer ist, so viel Weinsteinsäurelösung zu, bis Lackmus geröthet wird, bringt das Ganze in eine Retorte, fügt etwas Weingeist zu, befestigt die Retorte so, dass ihr Bauch in einem eisernen oder kupfernen Kessel sich befindet, ohne den Boden zu berühren, welchen man übrigens der Vorsicht halber mit einem Tuche bedeckt, füllt den Kessel mit einer Chlorcalciumlösung und erhitzt diese, so dass der Inhalt der Retorte, deren Hals man aufwärts richtet, in ein gelindes Sieden kommt. Die übergehenden Dämpfe leitet man mit Hülfe einer gut eingepassten, in ganz stumpfem Winkel gebogenen Röhre durch einen Liebig'schen Kühlapparat und fängt das Destillat in einem Kolben auf. Letzteren passt man mittelst eines durchbohrten Korkes fest an das untere Ende des Kühlrohres. In dem Korke befindet sich ein enges Schenkelröhrchen, um der Luft einen Ausgang zu gestatten; sein äusseres Ende lässt man in ein wenig Wasser tauchen.

Sobald etwa ein Sechstel der in der Retorte vorhandenen Flüssigkeit überdestillirt ist, wechselt man die Vorlage, wägt den Inhalt der ersten und prüft denselben wie folgt:

---

*) So gelang es mir, aus dem Magen eines Mannes, der sich bei heisser Sommerwitterung mit Blausäure vergiftet hatte und dessen Eingeweide mir erst nach 36 Stunden zur Untersuchung übergeben wurden, noch eine beträchtliche Menge Blausäure abzuscheiden; — ebenso liess sich in dem mit dem Blute vereinigten Mageninhalte eines Hundes, welcher mit einer ganz geringen Menge officineller Blausäure vergiftet worden war, dieselbe noch nachweisen, nachdem derselbe 24 Stunden bei heisser Sommerwitterung gelegen hatte.

a) Ein Viertel versetzt man mit Kali- oder Natronlauge, dann mit einer kleinen Menge Eisenvitriollösung, der man ein wenig Eisenchlorid zugefügt hat, endlich mit Salzsäure. Vergl. §. 146.

b) Ein Viertel behandelt man nach §. 146. 7., um die Blausäure in die Form von Schwefelcyaneisen überzuführen. — Da aber das Destillat leicht Essigsäure enthalten kann, so versäume man nicht, nach Zusatz des Eisenchlorids Salzsäure zuzufügen, um dem schädlichen Einfluss des essigsauren Ammons zu begegnen. Vergl. oben am angeführten Orte.

c) Hat man durch die Versuche a und b die Gegenwart der Blausäure erwiesen, und soll nun auch deren Menge annäherungsweise bestimmt werden, so destillirt man zunächst weiter, so lange noch eine blausäurehaltige Flüssigkeit übergeht, vereinigt die Hälfte des Inhalts der zweiten Vorlage mit der noch vorhandenen Hälfte des erst übergegangenen Destillats, versetzt die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd, sodann mit Ammon bis zum Vorwalten, endlich mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction, lässt den entstandenen Niederschlag sich setzen, filtrirt ihn auf einem bei 100° getrockneten, gewogenen Filter ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn auf's Vollständigste bei 100° und wägt ihn. — Man glüht ihn hierauf in einem Porzellantiegelchen, zur Zerstörung des Cyansilbers, schmelzt den Rückstand mit kohlensaurem Natronkali (zur Zersetzung etwa beigemengten Chlorsilbers), kocht die Masse mit Wasser, filtrirt, fällt das Filtrat, nach Ansäuerung mit Salpetersäure, durch salpetersaures Silberoxyd, bestimmt das Gewicht des etwa niedergefallenen Chlorsilbers und zieht es von dem Gesammtgewicht des Chlor- und Cyansilbers ab. Aus der Differenz ergiebt sich alsdann die Menge des letzteren; multiplicirt man das Cyansilber mit 0,2017, so findet man die Menge der ihm entsprechenden wasserfreien Blausäure, und multiplicirt man diese wiederum mit 2 (es wurde ja nur $^1/_2$ zur Bestimmung verwendet), so erfährt man die Quantität der im Ganzen vorhanden gewesenen Blausäure.

### 3. Untersuchung der unorganischen Bestandtheile von Pflanzen, Thieren oder Theilen derselben, von Düngern etc. (Aschenanalyse).

### §. 215.

### A. Darstellung der Asche.

Zum Zwecke einer qualitativen Analyse genügt es, eine kleinere Quantität der auf ihre unorganischen Bestandtheile zu untersuchenden, auf's Sorgfältigste gereinigten Substanz einzuäschern. Es geschieht dies am besten in einer kleinen Muffel von Thon, kann aber auch ganz gut in einem schief gestellten hessischen Tiegel, unter Umständen auch in einer kleinen Porzellan- oder Platinschale, ausgeführt werden. Die Hitze muss stets gemässigt sein, damit nicht einzelne Bestandtheile, namentlich *Chlormetalle*, sich verflüchtigen. Es ist nicht immer nothwendig, das Ver-

brennen so lange fortzusetzen, bis alle Kohle verbrannt ist. Bei Aschen, welche viel schmelzbare Salze enthalten, z. B. bei der Asche der Rübenmelasse, ist es vielmehr besser, nach dem vollständigen Verkohlen die Masse mit Wasser auszukochen und den ausgewaschenen und getrockneten Rückstand alsdann weiter einzuäschern.

## B. Untersuchung der Asche.

Da qualitative Aschenanalysen entweder zur Uebung, oder aber zur Feststellung des allgemeinen Charakters einer Asche, so wie zur Ermittelung des Zustandes, in welchem die oder jene Bestandtheile sich befinden, wohl auch zur annähernden Bestimmung ihrer Quantität — so weit dies durch Schätzung geschehen kann — ausgeführt werden, so ist es in der Regel am besten, den in Wasser und den nur in Salzsäure löslichen Antheil, so wie einen in beiden unlöslichen Rückstand gesondert zu untersuchen. Es kann dies auch um so eher geschehen, als sich die qualitative Analyse dieser einzelnen Abtheilungen rasch ausführen lässt, indem der Kreis der Körper klein ist, auf welche sich die Untersuchung zu erstrecken hat.

### a. *Untersuchung des in Wasser löslichen Antheils.*

Man kocht die Asche mit Wasser aus, filtrirt und prüft, während man den Rückstand auswäscht, die Lösung also:

1) Man fügt zu einer Probe, nachdem man sie erhitzt hat, Salzsäure im Ueberschuss, erwärmt und lässt stehen. — Aufbrausen zeigt Kohlensäure, an Alkalien gebunden; Geruch nach Schwefelwasserstoff giebt ein Schwefelalkalimetall zu erkennen, entstanden aus einem schwefelsauren Alkali durch die reducirende Wirkung der Kohle. — Trübung durch Schwefelabscheidung und Geruch nach schwefliger Säure deutet auf ein unterschwefligsaures Salz (kommt bei Steinkohlenasche zuweilen vor). — Man fügt der, nöthigenfalls filtrirten, Flüssigkeit etwas Chlorbaryum zu; weisser Niederschlag: Schwefelsäure.
2) Man dampft eine Portion auf ein geringes Volumen ein, fügt Salzsäure zu bis sauer (Aufbrausen: Kohlensäure), verdampft weiter zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf. Rückstand: Kieselsäure. Man filtrirt ab, fügt Ammon, Salmiak und schwefelsaure Magnesia zu; weisser Niederschlag: Phosphorsäure. (Statt dieser Reaction kann man auch die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Natron versetzen und dann vorsichtig Eisenchlorid zutröpfeln. §. 135.)
3) Man fügt zu einer Probe salpetersaures Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt gelinde und fügt dann vorsichtig Ammon zu; bleibt ein schwarzer Rückstand, so ist dieser Schwefelsilber (von einem Schwefelalkalimetall oder einem unterschwefligsauren Salze herrührend); man versetzt nun die ammoniakalische, nöthigenfalls filtrirte, Lösung vorsichtig mit Salpetersäure, bis genau neutral. Entsteht

hierdurch ein hellgelber Niederschlag, so ist in 2 gefundene Phosphorsäure als dreibasische, entsteht ein weisser, als zweibasische vorhanden. Man fügt jetzt mehr Salpetersäure zu. Hierdurch lösen sich die phosphorsauren Silberniederschläge. Ist aber Chlor (Jod *), Brom) zugegen, so bleibt ein Niederschlag oder eine Trübung.

4) Man versetzt eine Portion, nachdem man sie mit Salzsäure sauer, dann mit Ammon wieder alkalisch gemacht hat, mit oxalsaurem Ammon und lässt stehen. Weisser Niederschlag: Kalk. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit Ammon und phosphorsaurem Natron; krystallinischer Niederschlag, oft erst nach längerem Stehen wahrnehmbar: Magnesia. (Magnesia findet sich oft in deutlich nachweisbarer, Kalk nur in höchst geringer Menge, auch dann, wenn kohlensaure und phosphorsaure Alkalien zugegen sind.)

5) Auf Kali und Natron prüft man nach §. 185.

b. *Untersuchung des in Salzsäure löslichen Antheils.*

Die mit Wasser erschöpfte Substanz erwärmt man (wenn sie noch viel Kohle enthielt, nach weiterem Einäschern) mit Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure, an alkalische Erden gebunden; Chlorentwicklung: Manganoxyde), verdampft das Ganze zur Trockne, erhitzt etwas stärker, um die Kieselsäure abzuscheiden, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure und etwas Salpetersäure, setzt Wasser zu, erwärmt und filtrirt ab.

1) Man prüft mit Schwefelwasserstoff. Entsteht hierdurch ein anderer als rein weisser Niederschlag, so ist derselbe nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse zu prüfen. (Die Pflanzenaschen enthalten zuweilen Kupfer; wenn die Gewächse mit durch salpetersaures Bleioxyd geruchlos gemachten Excrementen gedüngt wurden, Blei etc.)

2) Man versetzt einen Theil der ursprünglichen Lösung mit kohlensaurem Natron, so lange sich der entstehende Niederschlag beim Umrühren wieder löst, dann mit essigsaurem Natron und etwas Essigsäure. Hierdurch entsteht in den meisten Fällen ein weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd. Ist die Flüssigkeit, in welcher derselbe suspendirt ist, röthlich, so ist mehr Eisenoxyd vorhanden, als der Phosphorsäure entspricht; ist sie farblos, so fügt man tropfenweise Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint. (Die Menge des so entstehenden Niederschlages von phosphorsaurem Eisenoxyd gestattet eine Schätzung der vorhandenen Phosphorsäure.) Man erhitzt nunmehr zum Kochen (sollte hierdurch die Flüssigkeit nicht farblos werden, so müsste noch etwas essigsaures Natron zugefügt werden), filtrirt heiss ab, fällt das Filtrat, nach Zusatz von einer nicht zu kleinen Menge von Chlorwasser, mit Ammon, prüft einen etwa entstehenden

*) Um das Jod in Wasser-Pflanzen nachzuweisen, taucht man dieselben in Kalilauge (Chatin), trocknet sie, äschert sie ein und prüft die wässrige Lösung, *wie oben* §. 201. 2. angegeben.

Niederschlag vor dem Löthrohre auf Mangan, die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit aber, wie üblich, auf Kalk und Magnesia (§. 215. B. a. 4.).

c. *Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes.*

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand enthält:

1) die bei der Behandlung mit Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure,

2) die an und für sich in Salzsäure unlöslichen Bestandtheile der Asche. Diese sind bei den meisten Aschen: Sand, Thon, Kohle; somit Substanzen, welche in Folge mangelhafter Reinigung oder Verbrennung der Pflanzen zugegen sind, oder vom Tiegel herrühren. Nur bei den sehr kieselsäurereichen Aschen der Getreidehalme etc. kommt es vor, dass ein Theil der eigentlichen Asche durch Salzsäure nicht völlig zersetzt wird.

Man kocht zunächst den ausgewaschenen Rückstand mit überschüssiger kohlensaurer Natronlösung, filtrirt heiss, wäscht mit siedendem Wasser aus und weist im Filtrat die Kieselsäure durch Abdampfen mit Salzsäure nach. War nun die Asche eine solche, welche durch Salzsäure zerlegt wurde, so kann man in der Regel die Untersuchung als beendigt betrachten (denn nur selten wird es von Interesse sein, die zufälligen Beimischungen von Thon und Sand durch Aufschliessen genauer zu untersuchen); war aber die Asche eine sehr kieselsäurereiche, von der zu vermuthen ist, dass sie durch Salzsäure nicht ganz zersetzt wurde, so dampft man den in kohlensaurer Natronlösung unlöslichen Rückstand zur Hälfte mit überschüssiger reiner Natronlauge in einer Silber- oder Platinschale zur Trockne ein. Hierdurch werden die Silicate der Asche zersetzt, etwaiger Sand aber nur wenig angegriffen. Man säuert nun mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne etc., und verfährt überhaupt genau nach b; zur Auffindung der Alkalien aber benutzt man die andere Hälfte des Rückstandes. Vergl. §. 195. 2.

---

Dritter Abschnitt.

# Erklärung des praktischen Verfahrens, Zusätze und Bemerkungen zu demselben.

## I. Bemerkungen zur einleitenden Prüfung.

### Zu §§. 163 — 165.

Aus der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften eines Körpers, besonders wenn er kein Gemenge ist, lässt sich, wie oben bemerkt, in vielen Fällen ein gewisser Schluss auf seine Natur im Allgemeinen machen. Hat man z. B. einen weissen Körper, so schliesst man, es ist kein Zinnober; hat man einen sehr leichten, so vermuthet man, es sei keine Bleiverbindung u. s. w. — Solche Schlüsse führen häufig schneller zum Ziele und sind daher zulässig und räthlich, so lange sie in ihrer Allgemeinheit bleiben. Treten sie aber aus dieser heraus, so wird daraus leicht ein Rathen, es entstehen vorgefasste Meinungen, welche fast immer, indem sie für alle eintretenden widersprechenden Reactionen blind machen, zu falschen Resultaten führen.

Um das Verhalten einer Substanz in höherer Temperatur zu prüfen, kann man sich anstatt eines eisernen Löffelchens in vielen Fällen auch kleiner, 2 — 3 Zoll langer, am einen Ende zugeschmolzener Glasröhrchen bedienen. Sie bieten den Vortheil, dass man flüchtige Körper, organische Substanzen etc. weniger leicht übersieht, auch ihrer Natur nach besser beurtheilen kann. Da man aber zu jedem Versuche meist ein neues Röhrchen anwenden muss, so ist, so lange man zur Uebung analysirt, ein Löffelchen billiger und bequemer. Zuweilen ist es auch zweckmässig, den Körper in einer schief gehaltenen kurzen, oben und unten offenen Glasröhre zu erhitzen, um seine Oxydationsproducte kennen zu lernen; *so entdeckt* man z. B. auf diesem Wege leicht kleine Mengen eines *Schwefelmetalls*, vergl. §. 147.

Hinsichtlich der einleitenden Prüfung mit dem Löthrohre ist als wohl zu beachtend hinzuzufügen, dass der Anfänger, so lange ihm die bei Löthrohrversuchen so unentbehrliche Uebung und der dadurch sich bildende richtige Blick fehlt, aus den pyrochemischen Versuchen nicht zu viel schliesse. Es geschieht gar leicht, dass, wenn man an einem schwachen Beschlage mit Bestimmtheit ein Metall erkennen will, oder wenn man sich durch nicht eintretende Reduction, nicht erfolgende Färbung mit Kobaltsolution u. s. w. für überzeugt hält, dieser oder jener Körper könne nicht zugegen sein, Irrungen und Uebersehen einzelner Bestandtheile die Folge sind, indem zwar die Erscheinungen meist untrüglich, ihre Hervorrufung aber nicht immer leicht ist, auch zufällige Umstände die Reactionen modificiren.

Endlich ist noch als eine Erfahrungssache zu erwähnen, dass viele Anfänger, in der Meinung, sie würden durch die eigentliche Untersuchung die Natur der Substanz schon zu ermitteln wissen, die einleitende Prüfung zur Ersparung von Zeit und Mühe ganz vernachlässigen. Anstatt die Unklugheit dieser Ansicht nachzuweisen, bemerke ich nur beispielsweise, dass man in solcher Meinung Befangene stundenlang nach allen organischen Säuren suchen sieht, bis sie endlich finden, dass gar keine zugegen ist. Alles bloss um Zeit und Mühe zu ersparen!

## II. Bemerkungen zur Auflösung der Körper u. s. w.

### Zu §§. 167 — 169.

Wenn man die Charakteristik der im §. 167 aufgestellten Classen, in welche wir die Körper, mit Ausnahme der regulinischen Metalle, nach ihrem Verhalten zu gewissen Lösungsmitteln bringen, betrachtet, so scheinen sie schärfer begrenzt, als sie in Wirklichkeit sind. Diese Unbestimmtheit rührt von den auf der Grenze stehenden, von den schwer löslichen Körpern her und giebt dem Anfänger oft zu Irrungen Veranlassung. Es soll daher über diese Eintheilung im Allgemeinen Einiges hinzugefügt werden.

Am schwierigsten ist es, genau festzustellen, welche Körper man als in Wasser lösliche, welche als unlösliche zu betrachten habe, da die Zahl der in Wasser schwer löslichen besonders gross und die Uebergänge sehr allmälig sind. Der schwefelsaure Kalk, in 430 Theilen löslich, könnte vielleicht als Grenze dienen, da er in wässriger Lösung durch die scharfen Reagentien, welche wir für Kalk und Schwefelsäure besitzen, noch mit grosser Sicherheit erkannt werden kann.

Prüft man eine wässrige Flüssigkeit durch Abdampfen einiger Tropfen auf Platinblech, ob sie einen festen Körper aufgelöst enthält, so bleibt oft ein ganz unbedeutender Rückstand, der über den zu ziehenden Schluss in Zweifel lässt. In diesem Falle prüft man erstens die Reaction der Flüssigkeit mit Lackmuspapieren, zweitens setzt man zu einem Theil-

chen derselben einen Tropfen Chlorbaryumlösung, und endlich zu einem andern etwas kohlensaures Natron. Entsteht durch diese Reagentien keine Veränderung und ist die Flüssigkeit zugleich neutral, so hat man nicht nöthig, dieselbe auf Basen oder Säuren weiter zu untersuchen. Man kann überzeugt sein, dass der Körper, von welchem der beim Verdampfen bleibende Rückstand herrührte, besser bei den in Wasser unlöslichen aufzufinden sei, da sowohl die Säuren, als die Basen, welche vorzugsweise schwer lösliche Verbindungen bilden, durch die angewendeten Reagentien mit Empfindlichkeit angezeigt werden.

Hat Wasser irgend Etwas aufgelöst, so thut der Anfänger stets am besten, diese Lösung in Bezug auf Basen und Säuren für sich zu untersuchen, da ein solches Verfahren leichter die Natur der vorhandenen Verbindung erkennen lässt und grössere Sicherheit gewährt; zwei Vorzüge, die leicht die Unannehmlichkeit, in wässriger und saurer Lösung zuweilen auf denselben Stoff zu stossen, aufwiegen.

In Wasser unlöslich, aber in Salzsäure oder Salpetersäure löslich sind, freilich mit Ausnahmen, die phosphorsauren, arseniksauren, arsenigsauren, borsauren, kohlensauren und oxalsauren Erd- und Metall-Salze; ferner verschiedene weinsteinsaure, citronensaure, äpfelsaure, benzoësaure und bernsteinsaure Salze, die Oxyde und Schwefelverbindungen der schweren Metalle, Thonerde, Magnesia, viele Jod- und Cyan-Metalle u. s. w. Diese Verbindungen werden nun zwar fast alle, wenn nicht durch verdünnte, doch durch concentrirte kochende Salzsäure zersetzt (die Ausnahmen siehe §. 191), jedoch entstehen dadurch bei Anwesenheit von Silberoxyd unlösliche, bei Gegenwart von Quecksilberoxydul und Blei aber schwer lösliche Producte. Bei Anwendung von Salpetersäure findet dies nicht Statt, daher man oft mit dieser eine vollständige Auflösung erhält, wenn Salzsäure einen Rückstand lässt. Salpetersäure lässt dagegen, ausser den in einfachen Säuren überhaupt unlöslichen Körpern, Antimonoxyd, Zinnoxyd, Bleisuperoxyd etc. zurück und löst manche andere mehr oder minder vollkommen. Ist die Verbindung daher in Salpetersäure (bis auf etwa ausgeschiedenen Schwefel oder Kieselsäurehydrat) nicht vollständig löslich, so verweist der Gang deswegen wieder auf die salzsaure Lösung, damit die dritte Abtheilung der Körper, die in Wasser und einfachen Säuren unlöslichen, wenigstens nach dieser Seite einigermassen genau begrenzt ist.

In Bezug auf die Auflösung regulinischer Metalle und Legirungen ist zu bemerken, dass sich beim Kochen derselben mit Salpetersäure häufig weisse Niederschläge bilden, auch wenn kein Zinn und Antimon zugegen ist. Diese Niederschläge werden von Anfängern öfters mit den Oxyden der eben genannten Metalle verwechselt, obgleich sie ein ganz anderes Ansehen haben. Es sind salpetersaure Salze, welche in der *vorhandenen* Salpetersäure schwer löslich, in Wasser hingegen leicht löslich *sind.* Bevor man also aus einem ungelösten weissen Rückstande auf

Zinn oder Antimon schliesst, ist wohl zu prüfen, ob sich derselbe nicht in Wasser löst.

## III. Bemerkungen zur eigentlichen Untersuchung.

### Zu §§. 170 — 191.

### A. Allgemeine Uebersicht und Erklärung des analytischen Ganges.

#### a. Auffindung der Basen.

Wir haben oben in dem dritten Abschnitte der ersten Abtheilung, welcher von dem Verhalten der Körper zu Reagentien handelt, die Basen in sechs Gruppen getheilt und an den betreffenden Stellen bereits angeführt, wie man die in diese Gruppen gehörenden Basen von einander trennt oder neben einander erkennt. Diese Gruppen sind im Allgemeinen dieselben, in welche wir die Basen bei dem Gange der Analyse scheiden. Auf dieser Trennung in Gruppen und auf der Einzelerkennung der gruppenweise geschiedenen Metalle beruht der §. 177 — §. 186 auseinandergesetzte Gang der Analyse zur Untersuchung von Verbindungen, in welchen sämmtliche hier überhaupt in Betracht kommende Basen vorausgesetzt werden. — Es wurde daselbst lediglich darauf Rücksicht genommen, eine praktische Anleitung zu geben, wie man zu verfahren habe, wenn man wirklich analysiren will. Da dieses Zweckes halber Vieles aufgenommen werden musste, was zum rein theoretischen Verständnisse nicht nothwendig und zur schnellen Uebersicht eher hinderlich ist, und da Verständniss und Uebersicht als die unerlässlichsten Bedingungen zu erfolgreicher Arbeit erscheinen, so soll hier kurz der Schlüssel zu obigem Verfahren, was die Scheidung in Gruppen betrifft, gegeben werden. In Bezug auf die Einzelerkennung der Basen verweise ich auf das §. 84 — §. 129 in den Zusätzen und Bemerkungen Gesagte.

Die allgemeinen Reagentien, deren wir uns im Gange der Analyse zur Trennung der Basen in Hauptgruppen bedienen, sind: Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und kohlensaures Ammon. Die Reihenfolge, in welcher sie angewendet werden, ist dieselbe, in der sie eben aufgezählt worden sind. Das Schwefelammonium spielt eine doppelte Rolle.

Nehmen wir an, wir hätten sämmtliche Basen, arsenige und Arsensäure und endlich phosphorsauren Kalk (der uns als Typus für die in Säuren löslichen, durch Ammon unverändert abgeschieden werdenden alkalischen Erdsalze dienen mag), d. h. alle Körper, welche wir oben bei dem Gange zur Auffindung der Basen berücksichtigt haben, gleichzeitig in Auflösung.

Chlor bildet nur mit Silber und Quecksilber unlösliche Verbindun-

gen, Chlorblei ist in Wasser schwer löslich. Das unlösliche Chlorquecksilber entspricht dem Quecksilberoxydul. Setzen wir daher zu unserer Auflösung:

1) *Salzsäure*,

so entfernen wir aus der Lösung die Metalloxyde der ersten Abtheilung der fünften Gruppe, namentlich alles Silberoxyd und alles Quecksilberoxydul. Je nach der Concentration der Lösung fällt vielleicht auch ein Theil des Bleies als Chlorblei nieder. Das Letztere ist an und für sich unwesentlich, da jedenfalls eine zur Erkennung des Bleies genügende Menge in Lösung bleibt. —

Schwefelwasserstoff schlägt aus einer Lösung, welche eine freie Mineralsäure enthält, die Oxyde der fünften und sechsten Gruppe vollständig nieder, da die Verwandtschaft der metallischen Radicale der genannten Oxyde zum Schwefel nebst der des Wasserstoffs zum Sauerstoff so gross ist, dass sie die zwischen Metall und Sauerstoff, sammt der zwischen dem Oxyd und einer starken Säure bestehenden, überwindet, auch wenn die Säure im Ueberschuss vorhanden ist. — Alle anderen Basen aber werden unter den angegebenen Umständen nicht gefällt, und zwar die der ersten, zweiten und dritten Gruppe deswegen nicht, weil sie keine in Wasser unlöslichen Schwefelverbindungen bilden, die der vierten Gruppe aber aus dem Grunde nicht, weil die Verwandtschaft der metallischen Radicale derselben zum Schwefel, sammt der des Sauerstoffs zum Wasserstoff nicht gross genug ist, die des Metalls zum Sauerstoff und des Oxyds zu einer starken Säure zu überwinden, wenn die letztere im Ueberschuss vorhanden ist.

Setzen wir daher zu unserer Lösung, aus welcher wir mit Salzsäure Silberoxyd und Quecksilberoxydul bereits vollständig entfernt haben, und in welcher sich noch Salzsäure im freien Zustande befindet,

2) *Schwefelwasserstoff*,

so entfernen wir aus derselben den Rest der Oxyde der fünften und die Oxyde der sechsten Gruppe, also Blei-, Quecksilber-, Kupfer-, Wismuth-, Cadmium-Oxyd, sowie Gold- und Platin-Oxyd, Zinnoxydul, Zinn- und Antimonoxyd, arsenige Säure und Arseniksäure. Alle übrigen Oxyde bleiben in Lösung und zwar entweder unverändert, oder auf eine niederere Oxydationsstufe zurückgeführt, wie z. B. Eisenoxyd, Chromsäure u. s. w. —

Die den Oxyden der sechsten Gruppe entsprechenden Schwefelverbindungen haben die Eigenschaft, sich mit basischen Schwefelmetallen (den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle) zu in Wasser löslichen Schwefelsalzen zu verbinden; die den Oxyden der fünften Gruppe entsprechenden Schwefelverbindungen haben diese Eigenschaft nicht oder nur in be-

schränkterem Maasse (Quecksilbersulfid verbindet sich mit Schwefelkalium und Schwefelnatrium, aber nicht mit Schwefelammonium, Schwefelkupfer löst sich ein wenig in Schwefelammonium, aber nicht in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium). — Behandeln wir daher die sämmtlichen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällten Schwefelmetalle

3) mit *Schwefelammonium* (beziehungsweise *Schwefelnatrium*),

so bleiben Quecksilber-, Blei-, Kupfer-, Wismuth- und Cadmium-Sulfid ungelöst, die übrigen Sulfide lösen sich als Schwefelgold-, Schwefelplatin-, Schwefelantimon-, Schwefelzinn-, Schwefelarsen-Schwefelammonium (oder Schwefelnatrium) auf und werden aus dieser Lösung durch Zusatz einer Säure entweder unverändert, oder, was Zinn- und Antimonsulfür betrifft, als höhere Schwefelungsstufen (sie nehmen vom gelben Schwefelammonium Schwefel auf) gefällt. Die Säure zersetzt nämlich das gebildete Schwefelsalz. Die Schwefelbase (Schwefelammonium oder Schwefelnatrium) wird auf Kosten der Bestandtheile zerlegten Wassers in eine Sauerstoffbase (Ammoniumoxyd oder Natron) und in Schwefelwasserstoff zerlegt, erstere verbindet sich mit der zugesetzten Säure, letzteres entweicht; — das freigewordene elektronegative Schwefelmetall (die Sulfosäure) aber fällt nieder. (Ist die Säure eine Wasserstoffsäure, so tritt ihr Radical mit dem Ammonium, ihr Wasserstoff mit dem Schwefel zusammen.) Zugleich wird Schwefel abgeschieden, da das Schwefelammonium meist einen Ueberschuss desselben enthält. Er macht die Farbe der gefällten Schwefelmetalle heller, was bei ihrer Beurtheilung zu berücksichtigen ist. —

Von den noch in Lösung befindlichen Oxyden blieben die Alkalien, die alkalischen Erden, Thonerde und Chromoxyd in Auflösung, weil ihre Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind, oder weil ihre Salze durch Schwefelwasserstoff gar keine Veränderung erleiden; die Oxyde der vierten Gruppe aber würden durch Schwefelwasserstoff gefällt worden sein, hätte die anwesende freie Säure es nicht verhindert; denn die ihnen entsprechenden Schwefelverbindungen sind ja in Wasser unlöslich. Nehmen wir daher diese Bedingung des nicht gefällt Werdens, die freie Säure, weg, machen wir also die Lösung alkalisch und fügen Schwefelwasserstoff hinzu, oder setzen wir

4) *Schwefelammonium*,

welches beides in sich vereinigt, zur Lösung (nachdem man — um unnöthige Schwefelwasserstoffentwicklung zu vermeiden — die freie Säure durch Ammon abgestumpft hat), so fallen die den Oxyden der vierten Gruppe entsprechenden Schwefelmetalle, also Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelkobalt, Schwefelnickel und Schwefelzink nieder. Mit ihnen aber werden Thonerde, Chromoxyd und phosphorsaurer *Kalk* niedergeschlagen, und zwar deswegen, weil

die Verwandtschaft des Ammoniumoxyds zu der Säure des Chromoxyd- oder Thonerde-Salzes oder zu der, welche die Bedingung des Gelöstseins beim phosphorsauren Kalk ist, eine Wasserzersetzung veranlasst, in Folge welcher sich eben aus Schwefelammonium und Wasser Ammoniumoxyd und Schwefelwasserstoff bildet. Ersteres verbindet sich mit der Säure, — der Schwefelwasserstoff, unfähig, sich mit den ihrer Säure beraubten Oxyden oder mit dem phosphorsauren Kalke zu verbinden, entweicht, — die Oxyde und das Kalksalz fallen nieder. —

In Lösung sind uns jetzt nur noch die alkalischen Erden und die Alkalien geblieben. — Die neutralen kohlensauren Verbindungen der ersteren sind in Wasser unlöslich, die der letzteren löslich. Setzen wir daher

5) *kohlensaures Ammon*

zu und erwärmen, um etwa gebildete saure kohlensaure Salze zu zersetzen, so müssten die alkalischen Erden sämmtlich niedergeschlagen werden. Es ist dies jedoch nur in Bezug auf Baryt, Strontian und Kalk wahr; von der Magnesia wissen wir, dass sie wegen ihrer Neigung, mit Ammonsalzen Doppelverbindungen zu bilden, nur theilweise und bei Anwesenheit eines anderweitigen Ammonsalzes gar nicht niedergeschlagen wird. Um diese Unsicherheit ganz zu vermeiden, setzt man daher vor dem Zusatz des kohlensauren Ammons Salmiak zu, damit dadurch die Fällung der Magnesia ganz und gar verhindert werde. —

In Lösung haben wir jetzt noch Magnesia und die Alkalien. Von der Anwesenheit der ersteren überzeugen wir uns durch phosphorsaures Natron und Ammon; die Abscheidung derselben nehmen wir jedoch auf andere Weise vor, um keine Phosphorsäure, welche die weitere Analyse erschweren würde, in's Spiel zu bekommen. Man gründet sie darauf, dass die Magnesia im reinen Zustande unlöslich ist. Man glüht nämlich, um die Ammonsalze zu verjagen, und schlägt die Magnesia mit Baryterde nieder, wobei die Alkalien nebst dem gebildeten Barytsalze und dem überschüssig zugesetzten Aetzbaryt in Lösung bleiben. Durch Zusatz von kohlensaurem Ammon werden die Barytverbindungen entfernt und die fixen Alkalien alsdann nebst dem gebildeten und dem im Ueberschuss zugesetzten Ammonsalz in Lösung erhalten. Entfernt man diese durch Glühen, so erhält man jene allein. — Diese Methode, den Baryt abzuscheiden, hat vor der mit Schwefelsäure den Vorzug, dass die Alkalien als Chlormetalle, welche Form zu ihrer Unterscheidung und Trennung die geeignetste ist, erhalten werden. — Da aber der kohlensaure Baryt in Ammonsalzen etwas löslich ist, so bleibt häufig etwas Baryt in Lösung, daher zu dessen Entfernung nach Verjagung der Ammonsalze häufig eine nochmalige Fällung mit kohlensaurem Ammon nöthig wird.

*Zur* Aufsuchung des Ammons endlich muss, wie sich von selbst *versteht*, eine neue Probe genommen werden.

b. Auffindung der Säuren.

Bevor man zur Untersuchung der Säuren und Salzbildner übergeht, beachtet man, welche überhaupt, je nach den gefundenen Basen und der Classe, in welche der Körper nach seiner Löslichkeit gehört, vorhanden sein können, damit man nicht unnöthige Versuche mache. Die im Anhange (S. 294) zugefügte Tabelle wird dem Anfänger dabei von Nutzen sein.

Die allgemeinen Reagentien, welche wir zur Auffindung der Säuren gebrauchen, sind, wie sich aus dem Früheren ergiebt, bei den unorganischen Säuren Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd, bei den organischen Chlorcalcium und Eisenchlorid. Vor Allem muss man sich daher überzeugt haben, ob man bloss mit unorganischen Säuren zu thun hat, oder ob auch auf organische Rücksicht zu nehmen ist. Letzteres aber ist stets der Fall, wenn sich der Körper beim Glühen durch Kohleabscheidung schwärzt. — Bei der Untersuchung auf Basen dienen uns die allgemeinen Reagentien dazu, die verschiedenen Gruppen der Basen wirklich zu trennen; bei den Säuren bedienen wir uns derselben in anderer Art, nämlich nur, um uns von der Abwesenheit oder Anwesenheit der in die verschiedenen Gruppen gehörenden Säuren zu überzeugen. —

Nehmen wir, wie wir es eben bei den Basen gethan haben, auch hier an, wir hätten eine wässrige Lösung, in welcher alle Säuren, welche überhaupt in den obigen Gang aufgenommen sind, etwa an Natron gebunden, zugegen wären. —

Baryt bildet mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, mit arseniger Säure, Arsensäure, mit Kohlensäure, Kieselsäure, Borsäure, Chromsäure und Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure unlösliche Verbindungen; dieselben lösen sich mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts in Salzsäure. Setzen wir daher zu einem Theilchen unserer neutralen oder nöthigenfalls neutral gemachten Auflösung

1) *Chlorbaryum*,

so erfahren wir sogleich allgemeinhin, dass wenigstens eine von den oben angeführten Säuren zugegen ist. Fügen wir zu dem entstandenen Niederschlage Salzsäure, so giebt sich die Anwesenheit der Schwefelsäure zu erkennen, indem ja die anderen Barytsalze sämmtlich gelöst werden, während der schwefelsaure Baryt ungelöst bleibt. — Bei seiner Anwesenheit lässt sich nur die Gegenwart eines Theils der übrigen eben genannten Säuren durch die Reaction mit Chlorbaryum mit Sicherheit erkennen. Denn wenn man die salzsaure Auflösung der Niederschläge abfiltrirt und mit Ammon übersättigt, so wird z. B. der borsaure, der weinsaure, citronensaure u. s. w. Baryt nicht wieder niederfallen, weil diese Niederschläge vom gebildeten Salmiak in Auflösung gehalten werden. Aus diesem Grunde kann Chlorbaryum nicht zur wirklichen Abscheidung der sämmtlichen genannten Säuren dienen, und wir legen daher darauf, was die

Einzelerkennung der Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, anbetrifft, kein weiteres Gewicht. Von grosser Bedeutung ist es uns aber deswegen, weil durch nicht entstehende Fällung in neutraler oder alkalischer Lösung ein so grosser Theil der Säuren alsobald ausgeschlossen wird. —

Silber bildet mit Chlor, Jod, Brom und Cyan, Silberoxyd mit Phosphorsäure, arseniger Säure, Arsensäure, Borsäure, Chromsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure in Wasser unlösliche Verbindungen. Dieselben sind mit Ausnahme des Jodsilbers in Ammon, mit Ausnahme des Chlor-, Jod-, Brom- und Cyan-Silbers in Salpetersäure löslich. Setzen wir daher zu unserer Auflösung, welche aus dem eben angeführten Grunde ganz neutral sein muss,

2) *salpetersaures Silberoxyd,*

so giebt sich uns die Anwesenheit einer oder mehrerer der genannten Säuren alsobald kund, und zwar, was die meisten anbetrifft, nur allgemeinhin. Chromsäure, Arsensäure und andere, deren Silbersalze gefärbt sind, können jedoch mit ziemlicher Sicherheit schon aus der Farbe des Niederschlages erkannt werden. Setzen wir zu dem Niederschlage Salpetersäure, so giebt sich uns die Anwesenheit der Haloidverbindungen zu erkennen, da sie ungelöst bleiben, während die Oxydsalze sich sämmtlich lösen. — Die vollständige Abscheidung der Säuren, welche mit Silberoxyd in Wasser unlösliche Verbindungen bilden, durch salpetersaures Silberoxyd, gelingt aus derselben Ursache nicht, welche die Abtrennung der Säuren durch Chlorbaryum unsicher macht. Das entstehende Ammonsalz verhindert nämlich, wie oben die Wiederfällung mehrerer Barytsalze, so hier die Wiederausscheidung mehrerer Silbersalze durch Ammon aus der sauren Lösung. Das salpetersaure Silberoxyd ist demnach, abgesehen davon, dass es zur Abscheidung des Chlors, Broms, Jods und Cyans dient und auf Chromsäure u. s. w. hinweist, besonders auch, wie das Chlorbaryum, dazu wichtig, dass es, wenn neutrale Lösungen nicht davon gefällt werden, die Abwesenheit vieler Säuren von vorn herein anzeigt. —

Das Verhalten zu untersuchender Lösungen zu diesen beiden Reagentien giebt daher gleich von Anfang guten Aufschluss, ob man alle angeführten Proben machen müsse, oder welche man überschlagen könne. Hat man z. B. durch Chlorbaryum einen Niederschlag bekommen, durch salpetersaures Silberoxyd hingegen nicht, so wird es, angenommen, die Lösung enthielte nicht schon Ammonsalze, überflüssig sein, auf Phosphorsäure, Chromsäure, Borsäure, Kieselsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure zu prüfen. Derselbe Umstand wird eintreten, im Falle man nur durch Silberlösung, nicht aber durch Chlorbaryum einen Niederschlag bekommen hat. Es ist einleuchtend, wie viele Einzelversuche durch diese einfachen Combinationen erspart werden.

*Wenn* wir nach diesen Betrachtungen nun wieder zu unserem vor-

liegenden Falle, in dem wir alle Säuren als gleichzeitig anwesend voraussetzen, zurückkehren, so hätten wir also Chlor, Brom, Jod und Cyan (deren Trennung und specielle Erkennung schon in §. 148 auseinandergesetzt ist), sowie Schwefelsäure bereits erkannt, und es wäre Grund und Ursache vorhanden, auf alle übrigen durch beide Reagentien gefällt werdenden Säuren Rücksicht zu nehmen. Die Erkennung derselben beruht auf den Resultaten von lauter einzelnen Versuchen, welche, da sie oben schon abgehandelt und erklärt sind, hier übergangen werden können. Das Nämliche gilt von dem Reste der unorganischen Säuren, also von der Salpetersäure und der Chlorsäure. —

Von den organischen Säuren werden in der Kälte durch Chlorcalcium bei Gegenwart von Salmiak die Oxalsäure (die Traubensäure) und die Weinsäure gefällt und zwar die beiden ersteren sogleich, die letztere öfters erst nach längerem Stehen; das Niederfallen des citronensauren Kalkes hingegen wird durch die Gegenwart von Ammonsalzen hintertrieben und tritt erst beim Kochen der Lösung oder beim Vermischen derselben mit Alkohol ein; das letzte Mittel dient uns auch zur Abscheidung des äpfelsauren Kalkes aus wässriger Lösung. Setzen wir daher zu unserer Flüssigkeit

3) *Chlorcalcium* und Salmiak,

so wird Oxalsäure, Traubensäure und Weinsteinsäure gefällt, gleichzeitig fallen jedoch die Kalksalze einiger nicht abgeschiedenen unorganischen Säuren, z. B. phosphorsaurer Kalk, mit nieder. Wir müssen daher zur Einzelerkennung der gefällten organischen Säuren lauter Reactionen wählen, welche keine Verwechselung derselben mit den ebenfalls gefällten unorganischen Säuren zulassen. — Zur Erkennung der Oxalsäure wählen wir demnach Gypslösung unter Zusatz von Essigsäure (§. 137), zur Auffindung der Weinsteinsäure (und Traubensäure) aber behandeln wir den durch Chlorcalcium erzeugten Niederschlag mit Kalilauge, da hierin nur die Kalksalze der beiden genannten Säuren in der Kälte löslich, beim Kochen aber unlöslich sind.

In Lösung haben wir jetzt von organischen Säuren noch Citronensäure und Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure, Essigsäure und Ameisensäure. Die Citronensäure und Aepfelsäure werden abgeschieden, wenn man zu der von dem oxalsauren, weinsauren etc. Kalk abfiltrirten Flüssigkeit, welche noch überschüssiges Chlorcalcium enthält, Alkohol setzt. Mit dem äpfelsauren und citronensauren Kalke fällt stets schwefelsaurer und borsaurer Kalk nieder, wenn Schwefelsäure oder Borsäure zugegen ist, daher man sich wohl zu hüten hat, die Kalkniederschläge dieser Säuren mit denen der Citronensäure und Aepfelsäure zu verwechseln. Durch Abdampfen entfernen wir jetzt den Alkohol und setzen alsdann

4) *Eisenchlorid*

zu. Bernsteinsäure und Benzoësäure werden dadurch in Verbindung mit Eisenoxyd niedergeschlagen, Ameisensäure und Essigsäure bleiben in Lösung. Die Methoden zur weiteren Trennung der Gruppen und die Reactionen, worauf die Erkennung der einzelnen Säuren beruht, sind oben bereits ausführlich angegeben worden und können daher hier übergangen werden.

## B. Besondere Bemerkungen und Zusätze zum Gange der Analyse.

### Zu §. 177.

Im Anfange des §. 177 ist vorgeschrieben, neutrale oder saure wässrige Lösungen mit Salzsäure zu versetzen. Man thut dies tropfenweise. Entsteht kein Niederschlag, so genügen wenige Tropfen, weil ja alsdann die Flüssigkeit nur sauer gemacht werden soll, um die Fällung der Metalle aus der Eisengruppe durch Schwefelwasserstoff zu verhüten. Entsteht einer, so könnte man, wie dies von Anderen vorgeschlagen worden ist, eine neue Probe nehmen und diese mit Salpetersäure ansäuern. Aber abgesehen davon, dass man auch durch diese in manchen Fällen Niederschläge bekommt, z. B. in einer Lösung von Brechweinstein, ziehe ich die Anwendung der Salzsäure, d. h. die völlige Ausfällung des dadurch Fällbaren, aus drei Gründen vor. Einmal lassen sich aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung Metalle durch Schwefelwasserstoff besser fällen, als aus einer durch Salpetersäure sauren Flüssigkeit, — ferner wird die weitere Analyse, falls man Silber, Quecksilberoxydul oder Blei in Lösung hat, durch die völlige oder theilweise Ausfällung dieser Metalle als Chlormetalle wesentlich erleichtert, und endlich ist es unmöglich, die genannten drei Metalle in einer Form abzuscheiden, die geeigneter wäre, sie neben einander zu erkennen, als gerade in der der Chlormetalle. Ausserdem erspart man bei der Anwendung der Salzsäure die weitere Prüfung, ob etwa bei den Metallen der fünften Gruppe gefundenes Quecksilber als Oxyd oder Oxydul zugegen war. — Dass man das Blei sowohl bei den Chlormetallen als bei dem in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlag erhalte, kann kaum ein Vorwurf dieser Methode genannt werden, indem man ja die weitere Prüfung auf Blei unterlassen kann, wenn man es bereits in dem durch Salzsäure erzeugten Niederschlage gefunden hat.

Mit den zwei unlöslichen Chlormetallen und dem schwer löslichen Chlorblei könnte, wie gesagt, ein basisches Antimonoxydsalz, z. B. aus dem Brechweinstein oder einer analogen Verbindung, abgeschieden werden. Ein solcher Niederschlag löst sich jedoch mit Leichtigkeit in dem zuzusetzenden Ueberschuss der Salzsäure und hat daher auf das weitere Verfahren keinen Einfluss. Es ist weder gut, noch nöthig, die mit überschüs-

siger Salzsäure versetzte Flüssigkeit zu erwärmen, weil dadurch ein wenig etwa gefällten Quecksilberchlorürs in Chlorid übergeführt werden könnte.

Bei dem Auswaschen des durch Salzsäure enstandenen Niederschlages mit Wasser wird, wenn Wismuth oder Chlorantimon zugegen ist, bei der Vereinigung des ablaufenden Wassers mit dem ersten Filtrat eine Trübung entstehen, im Falle die Quantität der vorhandenen freien Salzsäure nicht hinreichend ist, die das Trübewerden veranlassende Ausscheidung der basischen Salze zu verhindern. Gleichgültig ob eine Trübung entsteht oder nicht, das weitere Verfahren wird dadurch nicht verändert, denn diese fein zertheilten Niederschläge werden durch Schwefelwasserstoff ebenso leicht in Schwefelverbindungen umgewandelt, als wenn die Metalle in Lösung gewesen wären.

Setzt man Salzsäure zu einer alkalischen Lösung, so ist dabei zu berücksichtigen, dass man so lange zutröpfle, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Es wird durch die Säure der die alkalische Reaction bedingende Körper gebunden, und die etwa in ihm aufgelösten und mit ihm vereinigten Substanzen scheiden sich aus. War das Alkali frei vorhanden, so kann also hier z. B. Zinkoxyd, Thonerde etc. gefällt werden. Diese lösen sich aber im Ueberschuss der Salzsäure wieder auf. Chlorsilber hingegen würde sich nicht, Chlorblei nur schwierig lösen. War die alkalische Reaction durch ein metallisches Schwefelsalz bedingt, so wird durch Zusatz der Salzsäure die Sulfosäure ausgeschieden, z. B. Schwefelantimon, während die Sulfobase, z. B. Schwefelnatrium, mit den Bestandtheilen der Chlorwasserstoffsäure Chlornatrium und Schwefelwasserstoff bildet. Rührt sie von einem kohlensauren Alkali, einem Cyan- oder Schwefelalkali-Metall her, so entweicht Kohlensäure, Blausäure und Schwefelwasserstoff. Alle diese Erscheinungen sind gehörig zu beachten, da sie nicht allein die Anwesenheit der betreffenden Substanzen zu erkennen geben, sondern auch ganze Reihen von Körpern von der Untersuchung ausschliessen.

## Zu §. 178.

Um Analysen in möglichst kurzer Zeit zu machen, muss man sich daran gewöhnen, Mancherlei gleichzeitig zu thun, und nicht z. B. nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff die Hände in den Schooss legen, bis der entstandene Niederschlag völlig ausgewaschen ist. Die ersten ablaufenden Tropfen genügen ja schon, um zu prüfen, ob auch ein durch Schwefelammonium fällbarer Körper zugegen sei, oder wenn dieses nicht der Fall ist, ob durch phosphorsaures Natron ein Niederschlag entsteht. Je nach den erhaltenen Resultaten wird man sodann, während man den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag auswäscht, die davon abfiltrirte Flüssigkeit alsobald mit Schwefelammonium oder kohlensaurem Ammon fällen; — während man alsdann den ersten Niederschlag mit Schwefelammonium digerirt, wird der zweite ausgewaschen u. s. w. — Wenn man sich auf diese Art gewöhnt hat, seine Zeit einzutheilen, kann

man, ohne im geringsten flüchtig zu arbeiten, in einer Stunde noch einmal so viel zu Stande bringen, als im andern Falle in zwei.

In den Fällen, in welchen man nur mit Metalloxyden aus der sechsten Gruppe, z. B. mit Antimonoxyd und mit solchen aus der vierten oder fünften Gruppe, z. B. mit Eisen, zu thun hat, kann man zur Trennung derselben die Fällung mit Schwefelwasserstoff aus angesäuerter Lösung ganz ersparen und zu der neutral gemachten Lösung gleich von Anfang Schwefelammonium im Ueberschuss setzen. Man erhält alsdann das Schwefeleisen etc. im Niederschlage, das Antimon etc. in einer Lösung, aus welcher es durch Zusatz einer Säure sogleich als Schwefelantimon gefällt wird. Man hat dabei den Vortheil, dass die Flüssigkeit weniger verdünnt wird, als bei der Fällung mit Schwefelwasserstoffwasser, und dass die Operation schneller und bequemer auszuführen ist, als wenn man Schwefelwasserstoffgas einleitet. — Endlich mag hier nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, wie ausserordentlich oft sich Anfänger durch Anwendung von verdorbenem oder zu schwachem Schwefelwasserstoffwasser, oder durch Hinzufügung einer zur Fällung unzureichenden Menge desselben, ihre Arbeit erschweren. Man denke sich z. B. in einer sehr sauren Lösung Wismuth und Eisen neben einander. Setzt man ein paar Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zu, so entsteht kein Niederschlag; die Gegenwart des grossen Ueberschusses von concentrirter Säure macht sein Entstehen unmöglich. Schliesst man nun, es sei kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall zugegen, und geht zu der Fällung mit Schwefelammonium über, so bekommt man das Schwefelwismuth bei dem Schwefeleisen. Behandelt man diese Niederschläge mit Salzsäure, so bleibt ein schwarzer Rückstand; nichts liegt also näher, als auf Kobalt und Nickel zu schliessen. — Sobald man sich aber einmal auf diese Art vom rechten Weg entfernt hat, ist es für den Anfänger ausserordentlich schwierig, ja fast unmöglich, sich wieder zurecht zu finden. — Es ist kaum eine andere Klippe im ganzen Gange der Analyse, an welcher häufiger gescheitert wird, namentlich auch bei Anwendung von gasförmigem Schwefelwasserstoff, wobei so häufig unbeachtet bleibt, dass der Niederschlag in sehr sauren Lösungen nicht entstehen kann, wenn man nicht mit Wasser verdünnt.

## Zu §. 181.

Ausser der im Gange der Analyse angegebenen Methode zur Unterscheidung des Cadmiums, Kupfers, Bleies und Wismuths führt auch folgende mit grosser Sicherheit zum Ziele. — Man setzt zu der salpetersauren Lösung kohlensaures Natron, so lange noch ein Niederschlag entsteht, alsdann fügt man Cyankaliumlösung im Ueberschuss hinzu und erwärmt. Blei und Wismuth werden hierdurch vollständig als kohlensaure Salze abgeschieden, Kupfer und Cadmium bekommt man als Cyankupfer-Cyankalium und Cyancadmium-Cyankalium in Lösung. Die ersteren können durch Schwefelsäure leicht getrennt werden, die letzteren scheidet man,

indem man der Lösung ihrer Cyanverbindungen in Cyankalium Schwefelwasserstoff im Ueberschuss zusetzt, erwärmt und zur Wiederlösung etwa mit niedergefallenen Schwefelkupfers nochmals etwas Cyankalium hinzufügt. Ein darin unlöslicher gelber Niederschlag von Schwefelcadmium lässt Cadmium erkennen. Zum Filtrat fügt man Salzsäure, ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer zeigt Kupfer an. —

## Zu §. 182.

Der Niederschlag, welchen man durch Schwefelammonium nach §. 182 erhält, kann, wie bereits oben angeführt worden ist, aus Schwefelmetallen, aus Oxyden und aus phosphorsauren alkalischen Erden, phosphorsaurer Thonerde, oxalsaurer Kalk- (Baryt- und Strontian-) Erde, so wie aus Fluorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden bestehen. Ausserdem würden auch die borsauren alkalischen Erden und die oxalsaure Magnesia gefällt werden, sie bleiben aber durch den in der Flüssigkeit gebildeten oder ihr zugesetzten Salmiak in der Lösung. Ob durch Ammon allein schon ein Niederschlag entsteht oder nicht, ist für das Endresultat dieser Operation völlig gleichgültig, da die frisch gefällten Oxydhydrate des Eisens etc. durch Schwefelammonium ohne Schwierigkeit zerlegt werden. Ebensowenig kann man aus dieser Erscheinung einen sicheren Schluss auf die Abwesenheit oder Gegenwart gewisser Metalle und Verbindungen machen, es müsste denn sein, dass man zuvor den Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit vollständig entfernt und von der Abwesenheit organischer Substanzen Gewissheit hätte.

Im §. 182 werden zwei Fälle unterschieden; der erste, dessen Kriterium weisse Farbe des Niederschlags ist, bedarf keiner besonderen Erklärung, zumal ihn der zweite, dessen Kennzeichen anderweitige Farbe des Niederschlags ist, in sich schliesst. — Wir gehen demnach jetzt sogleich zur Erklärung desjenigen Verfahrens über, welches anzuwenden ist, wenn alle hier in Betracht kommenden Körper zusammen in dem Schwefelammoniumniederschlage enthalten sind; doch mag bei der Erklärung das Chromoxyd wegbleiben, auf dass dieselbe nicht zu verwickelt werde. Es kann dies um so eher geschehen, als die Abscheidung des Chromoxyds durch Schmelzen mit Salpeter und Soda eine ganz für sich bestehende und in Betreff des Verständnisses keinerlei Schwierigkeiten darbietende Operation ist. Wir denken uns demnach im Niederschlag:

Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelzink, Thonerde*) und phosphorsauren Kalk.

Schwefelkobalt und Schwefelnickel sind in verdünnter kalter Salzsäure schwer löslich, die übrigen Körper dagegen lösen sich leicht darin. Behandelt man daher den Niederschlag mit kalter verdünnter Salzsäure, so bleiben jene fast völlig ungelöst, diese lösen sich nebst Spuren von Kobalt und Nickel. —

---

*) Genau wie die reine verhält sich auch die phosphorsaure Thonerde.

Behandelt man jetzt die Lösung, nachdem man sie durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit hat, mit überschüssiger Natronlauge, so kommen die darin löslichen Oxyde: Zinkoxyd und Thonerde (auch die phosphorsaure), in Lösung, die andern bleiben — das Eisen als schwarzes Oxyd-Oxydul, in welcher Form es von Thonerde am besten geschieden werden kann — ungelöst; vom Zinkoxyd bleibt jedoch stets eine kleine Menge im Niederschlag.

Derselbe wird nun, nachdem man kleine Proben auf Mangan und Eisen geprüft hat, in Salzsäure gelöst und, um das Eisen vollständig als Oxydul zu erhalten, mit schwefligsaurem Natron behandelt, dann fast neutralisirt und mit essigsaurem Natron versetzt. — Die Flüssigkeit ist jetzt immer noch klar, sie enthält — man kann sich wenigstens die Sache so vorstellen — Eisenoxydul und Manganoxydul, sowie Spuren von Nickeloxydul, Kobaltoxydul und Zinkoxyd in Verbindung mit Essigsäure, ferner phosphorsauren Kalk, gelöst in überschüssiger Essigsäure, und endlich schwefelsaures Natron und Chlornatrium, letzteres entstanden aus dem Natron des kohlensauren und essigsauren Natrons und der Salzsäure, welche zuvor als Lösungsmittel diente. Fügt man jetzt Eisenchlorid zu, so setzt sich dies mit dem phosphorsauren Kalke um, es entsteht Chlorcalcium und phosphorsaures Eisenoxyd, welches letztere, da es sowohl in freier Essigsäure, als in essigsaurem Eisenoxydul unlöslich ist, sich als gelblichweisser Niederschlag ausscheidet. Setzt man nun soviel Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit röthlich zu werden anfängt durch sich bildendes essigsaures Eisenoxyd, so kann man sicher sein, beim Kochen alle Phosphorsäure, und zwar in Verbindung mit nur wenig überschüssigem Eisenoxyd, auszufällen.

Hätten wir die Lösung vor dem Zusatz des essigsauren Natrons nicht reducirt, so würde die Flüssigkeit — vorausgesetzt, dass die Menge des Eisenoxyds vorwaltet — sofort roth geworden sein durch essigsaures Eisenoxyd; und da dies das phosphorsaure Eisenoxyd in erheblicher Menge löst, so würden wir erstens bei geringen Mengen von Phosphorsäure gar keinen Niederschlag erhalten haben, und zweitens würden wir beim Kochen der Flüssigkeit die Phosphorsäure in Verbindung mit einer Masse von überschüssigem Eisenoxyd gefällt haben, wodurch deren Nachweisung im Niederschlage wesentlich würde erschwert worden sein.

Wir haben jetzt im Niederschlage alle Phosphorsäure in Verbindung mit dem zugesetzten Eisenoxyd, in Lösung die übrigen oben genannten Körper. Beim Zusatz von Ammon und Schwefelammonium werden die schweren Metalle niedergeschlagen, der Kalk (überhaupt die mit der Phosphorsäure in Verbindung gewesenen alkalischen Erden) bleiben gelöst und lassen sich auf die gewöhnliche Art nachweisen. — Löst man nun den Niederschlag der Schwefelmetalle in Salzsäure (wobei wieder Spuren von Schwefelkobalt und Schwefelnickel ungelöst bleiben können), kocht mit Salpetersäure, sättigt fast mit kohlensaurem Natron und versetzt mit kohlensaurem Baryt, so wird alles Eisenoxyd als basisches Salz abgeschieden, so dass jetzt im Filtrat — nach Ausfällung des Baryts mit

Schwefelsäure — auch die kleinsten Spuren von Zink, Nickel und Kobalt noch erkannt werden können.

## Zu §. 192.

Die Analyse der Cyanverbindungen ist in gewissen Fällen nicht ganz leicht, besonders ist es zuweilen schwierig, nur erst zu finden, dass man überhaupt mit einer solchen zu thun hat. Beachtet man jedoch die Erscheinungen beim Glühen der Substanz (§. 164. A. I. 2.), sowie, ob sich beim Kochen mit Salzsäure ein Geruch nach Blausäure entwickelt (§. 168. 2.), so wird man über die Anwesenheit einer Cyanverbindung im Allgemeinen in der Regel nicht lange im Zweifel sein.

Man hat nun vor Allem in's Auge zu fassen, dass die in der Pharmacie u. s. w. vorkommenden unlöslichen Cyanverbindungen zwei ganz verschiedenen Classen angehören. Es sind nämlich entweder einfache Cyanverbindungen, oder es sind Verbindungen von Metallen mit Ferrocyan oder einem anderen von diesen zusammengesetzten Radicalen.

Die einfachen Cyanverbindungen werden alle durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Chlormetalle und Cyanwasserstoffsäure zerlegt. Ihre Analyse ist daher niemals schwierig. Die Ferrocyanverbindungen etc. jedoch, auf welche sich der in §. 192 angegebene Gang auch eigentlich allein bezieht, erleiden durch Säuren so verwickelte Zersetzungen, dass ihre Analyse auf diese Art nicht leicht gelingt. — Weit einfacher gestaltet sich stets ihre Zersetzung durch Kali (oder Natron). Dasselbe scheidet nämlich das mit dem Ferrocyan oder überhaupt mit dem zusammengesetzten Radical verbundene Metall als Oxyd ab, indem es an dasselbe seinen Sauerstoff abgiebt und als Metall mit den Radicalen zu löslichem Ferrocyankalium etc. in Verbindung tritt. — Im Ueberschuss des Kali's sind nun aber mehrere Oxyde löslich, als Bleioxyd, Zinkoxyd etc. Kocht man daher z. B. das Ferrocyanzinkkalium mit kaustischem Kali, so löst es sich gänzlich auf; wir können annehmen, dass in der Lösung Ferrocyankalium, und Zinkoxyd in Kali gelöst, vorhanden sei. Fügten wir zu dieser Lösung eine Säure, so bekämen wir, wie natürlich, unsern ursprünglichen Niederschlag von Ferrocyanzinkkalium wieder und hätten also durch die Operation nichts erreicht. Wir leiten also, um diesem Uebel vorzubeugen, in die kalische Lösung Schwefelwasserstoff. Hierdurch werden alle schweren Metalle, welche sich als Oxyde in Kali gelöst befinden, in Schwefelmetalle verwandelt. Die in Kali unlöslichen, als Schwefelblei, Schwefelzink etc., scheiden sich aus, die in alkalischen Schwefelmetallen löslichen, als Schwefelzinn, Schwefelantimon etc. bleiben gelöst und scheiden sich erst beim Zusatz einer Säure aus.

In der von den Oxyden und Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit hat man das Cyan also stets (im Falle man nämlich wirklich mit Verbindungen zusammengesetzter Cyan-Radicale zu thun hat) als Ferrocyan- etc. Kalium. *Aus den meisten* derselben (dem Ferrocyan-, Ferridcyan-, Chro-

midcyan- und Manganocyan-Kalium) wird das Cyan theilweise als Cyanwasserstoffsäure abgeschieden, wenn man die Lösungen derselben mit Schwefelsäure kocht, und kann also auf diese Art leicht aufgefunden werden; — das Kobaltidcyankalium aber kann durch Schwefelsäure nicht zerlegt werden, daher die directe Nachweisung des Cyans in demselben nicht leicht gelingt. — Durch Schmelzen mit Salpeter werden sämmtliche in Rede stehenden Verbindungen, auch das Kobaltidcyankalium, zersetzt. Dampft man dieselben nicht zuvor mit einem Ueberschuss von Salpetersäure ein, so entstehen bei dem Schmelzen mit Salpeter leicht Explosionen. — Man thut überhaupt wohl daran, bei dieser Operation vorsichtig zu sein.

Will man endlich in einfachen oder zusammengesetzten Cyanverbindungen nur auf gewisse Basen prüfen, so genügt es in den meisten Fällen, die Substanz eine Zeit lang für sich zu glühen, oder auch mit kohlensaurem Natronkali zusammenzuschmelzen. Man erhält hierdurch die Metalle entweder regulinisch oder mit Kohlenstoff verbunden. Im Falle man mit kohlensauren Alkalien geschmolzen hat, bekommt man in der Schlacke Cyankalium, wenn es nicht durch die zufällige Gegenwart reducirbarer Oxyde (vergl. §. 146. 3.) in cyansaures Kali übergeführt worden ist. Dass sich bei diesem Verfahren die flüchtigen Metalle (Quecksilber, Arsen etc.) verflüchtigen, bedarf kaum der Erwähnung.

---

# Anhang.

## I.

## Verhalten der wichtigsten Alkaloide zu Reagentien und deren Ausmittelung in systematischem Gange.

### §. 216.

Ungleich schwieriger, als die Unterscheidung und Ausmittelung der meisten unorganischen Basen, ist die Auffindung und Trennung der Alkaloide durch Reagentien. Liegt auch ein Grund dieser grösseren Schwierigkeit darin, dass fast keine der Verbindungen, welche die Alkaloide mit anderen Körpern eingehen, völlig unlöslich oder durch Farbe und sonstige Eigenschaften besonders ausgezeichnet sind, so ist doch als der hauptsächlichste der Mangel an gründlichen Untersuchungen über die Salze und anderweitigen Verbindungen der Alkaloide, sowie über ihre Zersetzungsproducte zu betrachten. Aus dem letzteren Grunde folgt, dass wir die Reactionen meist nur in ihrer äusseren Erscheinung auffassen, nicht aber auf ihre Ursachen zurückführen können, wodurch es unmöglich ist, alle Bedingungen zu erkennen, welche auf das Eintreten der Reactionen modificirend einwirken.

Wenngleich daher ein Versuch, die wichtigsten Alkaloide in ihrem Verhalten zu Reagentien zu charakterisiren und daraus eine Methode zu entwickeln, wie sie von einander getrennt oder wenigstens neben einander erkannt werden können, zur Zeit den Stempel der Vollkommenheit noch nicht tragen kann, so habe ich ihn doch, mich stützend auf eine grosse Reihe eigener Versuche, gemacht, damit junge Chemiker, namentlich Pharmaceuten, für welche der Gegenstand ein besonderes Interesse hat, sich auch in dieser Art von analytischen Versuchen zu üben im Stande sind.

Wir berücksichtigen im Folgenden, behufs der Eintheilung der Alkaloide in Gruppen, weder ihr Vorkommen noch ihre Zusammensetzung, sondern wählen, unserem speciellen Zwecke gemäss und in Uebereinstimmung mit unserem bisherigen Verfahren, das Verhalten derselben zu gewissen allgemeinen Reagentien als Eintheilungsgrund. Alle anzuführenden Reactionen sind von mir selbst vielfach geprüft worden.

## Erste Gruppe.

**Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali oder Natron gefällt und im Ueberschusse des Fällungsmittels mit Leichtigkeit wieder gelöst werden.** Von den hier in Betracht kommenden Alkaloiden gehört in diese Gruppe nur



Morphin ($C_{34}H_{19}NO_6 = \overset{+}{Mo}$).

### §. 217.

1) Das krystallisirte Morphin ($\overset{+}{Mo} + 2$ aq.) stellt in der Regel farblose, glänzende, vierseitige Säulen oder (durch Fällung erhalten) ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Es schmeckt bitterlich, löst sich sehr schwierig in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser. Kalter Alkohol löst etwa $^1/_{90}$, kochender $^1/_{20}$ bis $^1/_{30}$ seines Gewichts. Die Auflösungen reagiren, ebenso wie die in heissem Wasser, deutlich alkalisch. In Aether ist das Morphin fast unlöslich. Bei mässiger Hitze verliert das krystallisirte Morphin die beiden Aequivalente Wasser.

2) Das Morphin neutralisirt Säuren vollständig und bildet damit die Morphinsalze. Dieselben sind meistens krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, von widerlich bitterem Geschmack.

3) Kali und Ammon schlagen aus den Auflösungen der Morphinsalze — meistens erst nach einiger Zeit — $\overset{+}{Mo} + 2$ aq. in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers nieder. Umrühren und Reiben der Glaswände unter der Flüssigkeit befördert seine Abscheidung. Der Niederschlag löst sich sehr leicht in überschüssigem Kali, schwieriger in Ammon; auch von Chlorammonium und kohlensaurem Ammon wird er, von letzterem aber nur schwierig, gelöst.

4) Kohlensaures Kali und kohlensaures Natron bewirken denselben Niederschlag, wie Kali und Ammon. Im Ueberschusse der Fällungsmittel ist er unlöslich. Setzt man daher zu einer Lösung von Morphin in kaustischem Kali ein fixes doppelt kohlensaures Alkali oder leitet man Kohlensäure ein, so scheidet sich, namentlich nach vorhergegangenem Kochen, $\overset{+}{Mo} + 2$ aq. als krystallinisches Pulver ab. Bei genauerer Betrachtung, namentlich mit der Loupe, sieht man deutlich, dass es aus kleinen spiessigen Krystallen besteht; bei 100facher Vergrösserung erscheinen dieselben als vierseitige Säulen.

5) Doppelt kohlensaures Natron oder Kali schlagen aus den Lösungen neutraler Morphinsalze nach ganz kurzer Zeit wasserhaltiges Morphin als Krystallpulver nieder. Der Niederschlag ist im Ueberschuss der Fällungsmittel unauflöslich. Angesäuerte Morphinsalzlösungen werden in der Kälte nicht gefällt.

6) Bringt man Morphin oder eine Morphinverbindung in fester Form oder in concentrirter Lösung mit starker Salpetersäure zusammen, so erhält man eine rothe bis gelbrothe Flüssigkeit. Verdünnte Lösungen verändern ihre Farbe nach dem Zusatz der Säure in der Kälte nicht, beim Erhitzen nehmen sie eine gelbe Farbe an.

7) Neutrales Eisenchlorid färbt neutrale Lösungen von Morphinsalzen schön dunkelblau. Freie Säure macht die Färbung verschwinden. Enthalten die Lösungen thierische oder vegetabilische Extractivstoffe oder essigsaure Salze beigemischt, so wird die Färbung unrein und minder deutlich.

8) Bringt man Jodsäure mit einer Lösung von Morphin oder mit der eines Morphinsalzes zusammen, so scheidet sich Jod ab. Waren die Lösungen wässrig und concentrirt, so erscheint es als kermesbrauner Niederschlag, waren sie alkoholisch oder verdünnt, so ertheilt es denselben eine braune oder gelbbraune Farbe. Setzt man der Flüssigkeit vor oder nach dem Zusatze der Jodsäure Stärkekleister zu, so wird die Empfindlichkeit der Reaction bedeutend gesteigert, indem die blaue Färbung des entstehenden Jodamylums bis zu weit grösserer Verdünnung sichtbar ist, als die braune des Jods. — Da andere stickstoffhaltige Körper (Eiweiss, Caseïn, Fibrin etc.) die Jodsäure ebenfalls reduciren, so hat diese Reaction nur einen relativen Werth.

## Zweite Gruppe.

Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali niederfallen, ohne von einem Ueberschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge gelöst zu werden, und welche durch doppelt kohlensaures Natron auch aus sauren Lösungen Fällung erleiden, sofern dieselben nicht verdünnter sind als 1 : 100. Narcotin, Chinin, Cinchonin.

### a. Narcotin ($C_{46}H_{25}NO_{14} = \overset{+}{Na}$).

§. 218.

1) Das krystallisirte Narcotin ($\overset{+}{Na}$ + aq.) stellt in der Regel farblose, glänzende, gerade rhombische Säulen, oder (durch Alkalien gefällt) ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver dar. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich in der Kälte schwer, beim Erhitzen wird es etwas leichter aufgenommen. In Substanz ist es geschmacklos, seine alkoholische oder ätherische Lösung schmeckt sehr bitter. Pflanzenfarben verändert es nicht. Bei 170⁰ schmilzt es unter Verlust von 1 Aeq. Wasser.

2) Das Narcotin löst sich leicht in Säuren, indem es sich mit denselben zu Salzen vereinigt. Dieselben reagiren immer sauer. Die mit schwachen Säuren werden durch viel Wasser und, wenn die Säuren flüchtig sind, auch beim Abdampfen zersetzt. Die meisten sind unkrystallisirbar und auflöslich in Wasser, Alkohol und Aether; sie schmecken bitter.

3) Reine, einfach und doppelt kohlensaure Alkalien fällen aus den Auflösungen der Narcotinsalze $\overset{+}{Na}$ + aq. sogleich als weisses Pulver, welches sich bei 100facher Vergrösserung als ein Aggregat kleiner, nadelförmiger Krystalle zu erkennen giebt. Im Ueberschuss der Fällungsmittel ist der Niederschlag unlöslich. — Versetzt man eine Narcotinlösung mit Ammon und mischt alsdann Aether in nicht zu geringer Menge zu, so erhält man, indem sich das abgeschiedene Oxyd im Aether löst, zwei klare Schichten. Lässt man einen Tropfen der ätherischen Lösung auf einer Glasplatte verdampfen und betrachtet den Rückstand bei 100facher Vergrösserung, so sieht man, dass er aus deutlichen, langgestreckten, zum Theil spiessigen Kryställchen besteht.

4) Von concentrirter Salpetersäure wird das Narcotin zu einer farblosen, beim Erwärmen rein gelb werdenden Flüssigkeit aufgenommen.

5) In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Narcotin zu einer gelben, beim Erwärmen braun werdenden Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure jedoch, der man eine Spur Salpetersäure zugesetzt hat, löst es sich mit intensiver, blutrother Farbe. — Zusatz von etwas mehr Salpetersäure macht die Färbung verschwinden.

6) Versetzt man die Auflösung eines Narcotinsalzes mit Chlorwasser, so wird sie gelb mit einem Stich in's Grüne, fügt man Ammon zu, so erhält man eine weit intensiver gefärbte, gelbrothe Flüssigkeit.

7) Löst man Narcotin oder eine Verbindung desselben in einem Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure, setzt etwas fein gepulverten Braunstein zu und erhält ein paar Minuten im Kochen, so bekommt man nach dem Filtriren eine Flüssigkeit, aus der Ammon kein Narcotin mehr fällt. Das letztere ist nämlich durch Aufnahme von Sauerstoff übergegangen in Opiansäure, Cotarnin (eine in Wasser lösliche Basis) und Kohlensäure.

b. Chinin ($C_{40}H_{24}N_2O_4 = \overset{+}{Ch}$).

§. 219.

1) Das krystallisirte Chinin ($\overset{+}{Ch}$ + 2 aq.) erscheint entweder in Form feiner, seidenartig glänzender, oft büschelförmig vereinigter Nadeln, oder als ein lockeres, weisses Pulver. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem etwas leichter löslich. Weingeist nimmt es sowohl in der Kälte als Wärme leicht auf, weniger leicht löslich ist es in Aether. Es schmeckt sehr bitter, seine Lösungen reagiren alkalisch. Beim Erwärmen verliert es die 2 Aequiv. HO.

2) Säuren neutralisirt das Chinin vollständig. Die Salze sind meist krystallisirbar, grösstentheils leicht löslich in Wasser und Weingeist, von sehr bitterem Geschmack. Saure Lösungen schillern bläulich.

3) Kali, Ammon, sowie die einfach-kohlensauren Alkalien *fällen* aus den Lösungen der Chininsalze, wenn sie nicht zu verdünnt

sind, mit Wasser verbundenes Chinin als weisses, lockeres, unter dem Mikroskop unmittelbar nach der Fällung undurchsichtig und amorph, nach längerer Zeit als ein Aggregat nadelförmiger Krystalle erscheinendes Pulver. Der Niederschlag löst sich kaum in überschüssigem Kali, leichter in Ammon. Von den fixen kohlensauren Alkalien wird er kaum leichter gelöst, als von reinem Wasser. Versetzt man die Lösung mit Ammon und schüttelt mit Aether, so verschwindet der Niederschlag und es bilden sich zwei klare Flüssigkeitsschichten. (Wesentlicher Unterschied von Cinchonin, welches man daher mittelst dieser Reaction leicht neben Chinin erkennen und von diesem trennen kann.)

4) Doppelt kohlensaures Natron bewirkt ebenfalls, und zwar sowohl in neutralen wie sauren Lösungen, einen weissen Niederschlag. Sind angesäuerte Lösungen so verdünnt, dass sie auf 1 Chinin 100 Säure und Wasser enthalten, so entsteht der Niederschlag sogleich, bei dem Verhältniss 1 : 150 scheidet er sich nach 1 — 2 Stunden in Form von deutlichen, zu Gruppen vereinigten Nadeln aus, bei dem Verhältniss 1 : 200 bleibt die Flüssigkeit klar, und erst nach 12 — 24 Stunden zeigt sich eine geringe Ausscheidung. — Der Niederschlag ist in dem Fällungsmittel nicht völlig unlöslich, daher die Abscheidung um so vollständiger, je geringer der Ueberschuss desselben; er enthält Kohlensäure.

5) Von concentrirter Salpetersäure wird das Chinin zur farblosen, beim Erhitzen gelblich werdenden Flüssigkeit aufgelöst.

6) Versetzt man die Auflösung eines Chininsalzes mit Chlorwasser, so färbt sie sich nicht oder kaum, fügt man Ammon zu, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Lösung *).

7) Concentrirte Schwefelsäure löst reines Chinin oder reine Chininverbindungen ebenfalls zur farblosen Flüssigkeit. Erhitzt, bis die Schwefelsäure eben anfängt zu verdampfen, färbt sich die Lösung nicht, später wird sie gelb, dann braun. Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure löst Chinin zu einer farblosen oder kaum gelblich gefärbten Flüssigkeit.

### c. Cinchonin ($C_{40}H_{24}N_2O_2 = \overset{+}{Ci}$).

### §. 220.

1) Das Cinchonin stellt entweder wasserhelle, glänzende, vierseitige Prismen, oder feine weisse Nadeln, oder endlich (durch Fällung aus concentrirten Lösungen erhalten) ein lockeres, weisses Pulver dar. Im Anfange geschmacklos, entwickelt es später einen bitteren Chinageschmack. In kaltem Wasser ist es so gut wie nicht, in heissem überaus schwierig löslich. In kaltem, wasserhaltigem Weingeist löst sich das Cinchonin wenig, leichter in heissem, am leichtesten in absolutem

*) Die Angabe Vogel's d. J., dass sich die mit Chlorwasser vermischte Lösung bei Zusatz eines Ueberschusses von concentrirtem Ferrocyankalium dunkelroth färbe, fand ich nicht bestätigt.

Alkohol. Aus den heissen, alkoholischen Lösungen krystallisirt der grösste Theil des gelöst gewesenen Cinchonins beim Erkalten heraus. Die Lösungen schmecken bitter und reagiren alkalisch. — Von Aether wird es nicht aufgenommen *).

2) Säuren neutralisirt das Cinchonin vollständig. Die Salze sind von bitterem Chinageschmack, meistens krystallisirbar, in der Regel leichter löslich in Wasser und Weingeist, als die entsprechenden Chininsalze. Von Aether werden sie nicht gelöst.

3) Erhitzt man Cinchonin vorsichtig, so schmilzt es zuerst (ohne Wasserverlust), alsdann erheben sich weisse Dämpfe, welche sich an kalte Körper, ähnlich der Benzoësäure, in Gestalt kleiner glänzender Nadeln oder als lockerer Sublimat anlegen. Gleichzeitig verbreitet sich ein eigenthümlicher, aromatischer Geruch. Erhitzt man es in einem Strom von Wasserstoffgas, so erhält man lange glänzende Prismen (Hlasiwetz).

4) Kali, Ammon und neutrale kohlensaure Alkalien fällen aus den Lösungen der Salze Cinchonin als lockeren, weissen Niederschlag. Derselbe ist in einem Ueberschusse der genannten Fällungsmittel nicht löslich. War die Lösung concentrirt, so erscheint der Niederschlag auch bei 200facher Vergrösserung nur undeutlich krystallinisch, war sie aber so verdünnt, dass sich der Niederschlag erst nach einigem Stehen bildete, so erscheint er unter dem Mikroskop als aus deutlichen, sternförmig vereinigten Nadeln bestehend.

5) Doppelt kohlensaures Natron oder Kali fällen sowohl aus neutralen als auch sauren Lösungen von Cinchoninsalzen Cinchonin in der sub 4 besprochenen Gestalt, jedoch nicht so vollständig, als die einfach kohlensauren Alkalien. In Lösungen, welche auf 1 Cinchonin 200 Wasser + Säure enthalten, entsteht noch der Niederschlag sogleich, seine Menge vermehrt sich beim Stehen.

6) Von concentrirter Schwefelsäure wird das Cinchonin zu einer farblosen, beim Erwärmen braun und endlich schwarz werdenden Flüssigkeit aufgenommen. — Bei Zusatz von etwas Salpetersäure ist die Lösung in der Kälte ebenfalls farblos, beim Erwärmen geht sie durch gelbbraun und braun in schwarz über.

7) Versetzt man die Auflösung eines Cinchoninsalzes mit Chlorwasser, so färbt sie sich nicht, fügt man Ammon zu, so entsteht ein gelblichweisser Niederschlag.

### *Zusammenstellung und Bemerkungen.*

### §. 221.

Die Alkaloide der zweiten Gruppe werden ausserdem noch durch

---

*) Das käufliche Cinchonin enthält in der Regel ein in Aether lösliches Alkaloid (Cinchotin) beigemengt. — Dieses krystallisirt in grossen, diamantglänzenden, rhomboidalen Krystallen, die in der Wärme schmelzen und weder für sich, noch im Wasserstoffstrom sublimirbar sind (Hlasiwetz).

verschiedene andere Reagentien verändert oder gefällt, die Reactionen sind jedoch nicht geeignet, die einzelnen, in die Gruppe gehörenden Alkaloide von einander zu trennen oder zu unterscheiden; so werden z. B. die Salzlösungen aller drei durch Platinchlorid gelblichweiss, durch Quecksilberchlorid weiss, durch Galläpfeltinctur gelblichweiss, flockig gefällt etc.

Die Unlöslichkeit des Cinchonins in Aether giebt, da Narcotin und Chinin darin löslich sind, das beste Mittel an die Hand, die Alkaloide der zweiten Gruppe von einander zu scheiden. Man versetzt nämlich die Lösung mit Ammon im Ueberschuss, dann mit Aether. Cinchonin scheidet sich aus, Chinin und Narcotin befinden sich in der ätherischen Lösung. Verdunstet man dieselbe, löst den Rückstand in Salzsäure und so viel Wasser, dass die Verdünnung 1 : 200 beträgt und fügt alsdann doppelt kohlensaures Natron zu, so schlägt sich das Narcotin nieder, während das Chinin gelöst bleibt. Durch Abdampfen der Lösung und Behandeln mit Wasser wird es isolirt erhalten.

### Dritte Gruppe.

Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali niederfallen, ohne von einem Ueberschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge gelöst zu werden, die aber durch doppelt kohlensaure fixe Alkalien aus sauren Auflösungen keine Fällung erleiden, auch wenn dieselben ziemlich concentrirt sind: Strychnin, Brucin, Veratrin.

#### a. Strychnin ($C_{44}H_{24}N_2O_4 = \overset{+}{Sr}$).

§. 222.

1) Das Strychnin stellt entweder weisse, glänzende Octaëder oder vierseitige Prismen oder endlich (durch Fällung oder schnelles Abdampfen erhalten) ein weisses Pulver dar. Es schmeckt überaus bitter. In kaltem Wasser ist es so gut wie nicht, in heissem kaum löslich. Absoluter Alkohol und Aether lösen es nicht, wasserhaltiger Weingeist schwierig. — Beim Erhitzen schmilzt es nicht.

2) Säuren neutralisirt das Strychnin vollständig. Die Strychninsalze sind meist krystallisirbar und in Wasser löslich. Alle haben einen unerträglich bitteren Geschmack und sind, wie auch das reine Strychnin, im höchsten Grade giftig.

3) Kali und kohlensaures Natron fällen die Salzlösungen weiss. Der Niederschlag (Strychnin) ist im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslich. Unter dem Mikroskop sieht man schon bei 100facher Vergrösserung, dass der Niederschlag ein Aggregat kleiner nadelförmiger Krystalle ist; bei verdünnten Lösungen erscheint derselbe erst nach einiger Zeit und stellt dann, schon dem unbewaffneten Auge sichtbare, Nadeln dar.

4) Ammon bringt denselben Niederschlag hervor wie Kali. Derselbe

löst sich in überschüssig zugesetztem Fällungsmittel. Nach kurzer (bei grosser Verdünnung längerer) Zeit krystallisirt jedoch das Strychnin in, schon dem blossen Auge deutlich sichtbaren, nadelförmigen Krystallen aus der ammonhaltigen Lösung heraus.

5) Versetzt man eine neutrale Lösung eines Strychninsalzes mit doppelt kohlensaurem Natron, so scheidet sich nach kurzer Zeit Strychnin in feinen Nadeln aus. In einem Ueberschusse des Fällungsmittels ist es unlöslich. Setzt man aber einen Tropfen Säure zu (so wenig, dass die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt), so löst sich der entstandene Niederschlag in der frei werdenden Kohlensäure mit Leichtigkeit. Versetzt man eine saure Strychninlösung mit doppelt kohlensaurem Natron, so entsteht kein Niederschlag. Erst nach 24 Stunden oder noch längerer Zeit krystallisirt in dem Maasse, als die freie Kohlensäure entweicht, Strychnin in deutlichen Prismen heraus. Kocht man eine mit doppelt kohlensaurem Natron übersättigte Lösung eine Zeit lang, so entsteht, wenn die Lösung concentrirt war, sogleich, wenn sie verdünnt war, erst nach dem Einengen ein Niederschlag.

6) Versetzt man eine Strychninsalzlösung mit Schwefelcyankalium, so entsteht bei concentrirten Lösungen sogleich, bei verdünnteren nach einiger Zeit, ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus platten, abgestutzten oder in spitzem Winkel zugeschärften Nadeln bestehend darstellt und im Ueberschusse des Fällungsmittels wenig löslich ist.

7) Bringt man einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure auf ein Uhrglas und setzt etwas Strychnin oder Strychninsalz hinzu, so erfolgt Lösung ohne besondere Erscheinung. Fügt man aber jetzt ein Tröpfchen gelösten chromsauren Kali's hinzu, so entsteht auf der Stelle eine tief blaue, bald roth werdende Färbung (Otto). — Reibt man das Strychnin mit Bleihyperoxyd und concentrirter, 1 Proc. Salpetersäure enthaltender Schwefelsäure zusammen, so färbt sich die Masse erst blau, dann violett, roth und endlich zeisiggelb (E. Marchand). — Die auf die zuerst angegebene Art angestellte Reaction verliert an Schärfe oder tritt wohl auch gar nicht ein, wenn manche andere organische Verbindungen, z. B. Chinin, Zucker, beigemengt sind (Brieger). — Mittelst der zweiten Methode dagegen lässt sich Strychnin deutlich nachweisen, auch wenn es mit viel Zucker gemengt ist.

8) Quecksilberchlorid bewirkt in Strychninsalzlösungen einen weissen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in, mit der Loupe deutlich sichtbare, sternförmig gruppirte Nadeln verwandelt. Beim Erwärmen der Flüssigkeit lösen sie sich und beim Erkalten erhält man die Doppelverbindung in deutlichen Nadeln.

9) Versetzt man eine Strychninsalzlösung mit starkem Chlorwasser, so entsteht ein weisser, in Ammon zur farblosen Flüssigkeit löslicher Niederschlag.

10) In concentrirter Salpetersäure löst sich Strychnin oder ein

Strychninsalz zu einer farblosen, beim Erwärmen gelb werdenden Flüssigkeit.



### b. Brucin ($C_{46}H_{26}N_2O_8 = \overset{+}{Br}$).

§. 223.

1) Das krystallisirte Brucin ($\overset{+}{Br} + 7$ aq.) stellt entweder durchsichtige, gerade rhombische Säulen, oder sternförmig gruppirte Nadeln, oder ein aus kleinen Krystallblättchen bestehendes weisses Pulver dar. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich, von absolutem, sowie von wasserhaltigem Alkohol wird es leicht, von Aether hingegen nicht aufgenommen. Es schmeckt sehr bitter. Beim Erhitzen schmilzt es unter Verlust seines Wassers.

2) Säuren neutralisirt das Brucin vollständig. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, meist krystallisirbar, von sehr bitterem Geschmack.

3) Kali und kohlensaures Natron fällen aus den Brucinsalzen Brucin als weissen, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Unter dem Mikroskop unmittelbar nach der Fällung betrachtet, erscheint er als aus sehr kleinen Körnchen bestehend. Beobachtet man jedoch weiter, so sieht man, dass dieselben (unter Bindung von Wasser) sich plötzlich zu Nadeln vereinigen und dass diese wiederum sich ohne Ausnahme concentrisch gruppiren. Diese Veränderung des Niederschlages lässt sich sogar schon mit unbewaffnetem Auge ganz deutlich wahrnehmen.

4) Ammon fällt Brucinsalze weisslich. Der am Anfang wie Oeltröpfchen aussehende Niederschlag verwandelt sich allmälig (unter Bindung von Wasser) in kleine Nadeln. Der Niederschlag verschwindet, unmittelbar nach der Fällung, in einem Ueberschusse des Ammons mit grösster Leichtigkeit. Nach ganz kurzer Zeit (nach längerer bei verdünnten Lösungen) krystallisirt jedoch mit Krystallwasser verbundenes Brucin aus der Lösung in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln heraus, ohne sich alsdann in mehr zugesetztem Ammon wieder zu lösen.

5) Doppelt kohlensaures Natron zu einer neutralen Brucinsalzlösung gesetzt, bewirkt in kurzer Zeit eine Abscheidung von, mit Krystallwasser verbundenem Brucin in Gestalt seidenglänzender, concentrisch gruppirter Nadeln, welche im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht, wohl aber in freier Kohlensäure (vergl. Strychnin) löslich sind. Saure Brucinsalzlösungen werden nicht gefällt. Erst nach langer Zeit scheidet sich, mit dem Entweichen der Kohlensäure, die oben genannte Verbindung in regelmässigen, verhältnissmässig grossen Krystallen ab.

6) Bringt man Brucin oder eine Verbindung desselben mit concentrirter Salpetersäure zusammen, so erhält man eine, im ersten Moment hochrothe, dann gelbrothe, intensiv gefärbte Lösung, welche beim Erwärmen gelb wird. Setzt man der bis zu diesem Punkt erwärmten Flüssigkeit, gleichgültig ob concentrirt oder nach dem Verdünnen mit

Wasser, Zinnchlorür oder Schwefelammonium zu, so geht die wenig intensive, gelbe Farbe in eine höchst intensive, violette über.

7) Versetzt man eine Brucinsalzlösung mit Chlorwasser, so wird sie schön hellroth, setzt man Ammon zu, so geht die Farbe in gelbbraun über.

8) Bringt man Brucin mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so löst es sich zu einer wenig intensiv gefärbten, rosarothen Flüssigkeit.

9) Versetzt man Brucinsalzlösungen mit Schwefelcyankalium, so entsteht in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren nach einiger Zeit, besonders beim Reiben der Gefässwände, ein körnig krystallinischer Niederschlag. Unter dem Mikroskop erscheint derselbe als verschiedenartig aneinander gereihte, polyëdrische Krystallkörner.

10) Quecksilberchlorid erzeugt ebenfalls einen weissen, körnigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als aus kleinen rundlichen Krystallkörnern bestehend erscheint.



### c. Veratrin ($C_{34}H_{22}NO_6$) = $\overset{+}{Ve}$.

§. 224.

1) Das Veratrin stellt in der Regel ein rein weisses, gelblich oder grünlich weisses Pulver dar, von brennend scharfem, nicht bitterem Geschmack und höchst giftiger Wirkung. Sein Staub erregt, in geringster Menge in die Nase kommend, das heftigste Niesen. In Wasser ist es unlöslich, Alkohol nimmt es leicht, Aether schwieriger auf. In gelinder Wärme schmilzt es wie Wachs und gesteht beim Erkalten alsdann zu einer durchscheinenden gelben Masse.

2) Säuren neutralisirt das Veratrin vollständig. Die Salze sind theils krystallisirbar, theils trocknen sie gummiartig ein. Sie sind in Wasser löslich und von scharfem, brennendem Geschmack.

3) Kali, Ammon und einfach kohlensaure Alkalien bewirken in den Auflösungen der Veratrinsalze einen flockigen, weissen Niederschlag, welcher, unter dem Mikroskop unmittelbar nach der Fällung betrachtet, nicht krystallinisch ist. Nach einigen Minuten verändert derselbe jedoch seinen Zustand, und beobachtet man jetzt wieder, so sieht man anstatt des Gerinnsels, als welches der Niederschlag am Anfang erschien, hie und da kleine, aus kurzen Säulchen gebildete Krystallgruppen. Der Niederschlag ist im Ueberschusse von Kali und kohlensaurem Kali nicht auflöslich. Ammon nimmt in der Kälte ein wenig auf, beim Erhitzen scheidet sich die gelöste Portion wieder ab.

4) Zu doppelt kohlensaurem Natron und Kali verhalten sich die Salze des Veratrins, wie die des Strychnins und Brucins. Beim Kochen scheidet sich jedoch das Veratrin auch aus verdünnten Lösungen leicht ab.

5) Bringt man Veratrin mit concentrirter Salpetersäure zusam-

men, so ballt es sich zu harzartigen Klümpchen, welche sich langsam mit wenig intensiver, rothgelber Farbe lösen.

6) Bringt man Veratrin in concentrirte Schwefelsäure, so ballt es sich ebenfalls harzartig zusammen. Die Klümpchen lösen sich aber leicht zu einer wenig intensiven, gelben Flüssigkeit, deren Farbe immer dunkler gelb wird, dann durch Rothgelb in ein intensives Blutroth übergeht, dann carmoisinroth und nach längerer Zeit violett wird.

7) Schwefelcyankalium erzeugt nur in concentrirteren Lösungen der Veratrinsalze einen flockig-gelatinösen Niederschlag.

8) Versetzt man eine Veratrinsalzlösung mit Chlorwasser, so färbt sie sich gelblich, bei Zusatz von Ammon wenig intensiv bräunlich. In concentrirten Lösungen entsteht durch Chlor ein weisser Niederschlag.

*Zusammenstellung und Bemerkungen.*

§. 225.

Auch die Alkaloide der dritten Gruppe werden noch durch mehrere andere Reagentien gefällt, so durch Galläpfeltinctur, durch Platinchlorid etc. Die Reactionen sind aber von analytischem Gesichtspunkte aus von geringerem Interesse, weil sie allen gemeinschaftlich sind.

Das Strychnin lässt sich vom Brucin und Veratrin durch absoluten Alkohol, in dem es unlöslich ist, während sich die letzteren darin leicht lösen, trennen. Erkennen kann man es am besten an der Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder Bleihyperoxyd, sowie an seiner unter dem Mikroskop zu beobachtenden Krystallform, wenn es durch Alkalien gefällt wurde, oder endlich an der Form der durch Schwefelcyankalium und Quecksilberchlorid entstehenden Niederschläge. — Brucin und Veratrin lassen sich nicht gut von einander trennen, wohl aber neben einander erkennen. Zu diesem Behufe wählt man für Brucin am besten die Reactionen mit Salpetersäure und Zinnchlorür oder Schwefelammonium, oder auch die Beobachtung der Krystallform des in Brucinsalzlösungen durch Ammon entstehenden Niederschlages. — Um Veratrin von Brucin, wie auch von allen anderen abgehandelten Alkaloiden zu unterscheiden, genügt es, sein Verhalten in gelinder Wärme, welches keins der anderen mit ihm theilt, sowie auch seine Form, wenn es durch Alkalien gefällt wird, zu beobachten. Um es neben Brucin zu erkennen, wählt man die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure.

---

Den abgehandelten Alkaloiden wollen wir endlich noch, obgleich es nicht in diese Classe chemischer Verbindungen gehört, das Salicin an die Seite stellen.

## §. 226.

### Salicin ($C_{26}H_{18}O_{14}$).

1) Das Salicin erscheint entweder in weissen, seidenglänzenden Nadeln und Blättchen, oder, wenn diese sehr fein und klein sind, als ein seidenglänzendes Pulver. Es schmeckt bitter. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, von Aether wird es nicht aufgenommen.
2) Das Salicin wird durch kein Reagens in der Art gefällt, dass es in dem Niederschlage noch als solches vorhanden wäre.
3) Bringt man Salicin mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so färbt es sich intensiv blutroth, indem es sich harzartig zusammenballt, ohne sich zu lösen. Die Schwefelsäure selbst färbt sich anfangs nicht.
4) Versetzt man eine wässrige Salicinlösung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure und kocht kurze Zeit, so trübt sich die Flüssigkeit plötzlich und setzt einen feinkörnigen, krystallinischen Niederschlag ab (Saliretin).

## Systematischer Gang zur Auffindung der abgehandelten Alkaloide und des Salicins.

## §. 227.

Bei der Aufstellung des im Folgenden zu beschreibenden Ganges wurde vorausgesetzt, dass man eins oder mehrere der besprochenen Alkaloide durch Vermittlung einer Säure in concentrirter wässriger Auflösung habe, und dass die Lösung frei sei von anderweitigen, die Reactionen verdeckenden oder modificirenden Substanzen. Wenn wir den unter diesen Bedingungen einzuhaltenden Gang kennen gelernt haben werden, wollen wir die Mittel mit kurzen Worten berühren, deren man sich am zweckmässigsten bedient, um den störenden Einfluss von Farb- oder Extractivstoffen etc. zu beseitigen.

### I. Auffindung der genannten Alkaloide in Lösungen, in welchen nur eines derselben vorausgesetzt wird.

## §. 228.

1) Man setzt zu einem Theilchen der wässrigen Lösung tropfenweise verdünnte Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit eben, aber kaum, alkalisch reagirt, rührt um und lässt eine Zeit lang stehen.
   a) Es entsteht kein Niederschlag; deutet mit Bestimmtheit auf die Abwesenheit aller Alkaloide, lässt Salicin vermuthen. Man überzeugt sich von seiner Gegenwart durch Prüfung der ursprünglichen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und ferner mit Salzsäure. Vergl. §. 226.
   b) Es entsteht ein Niederschlag; man fügt tropfenweise soviel *Kali oder* Natron hinzu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt.

α) Der Niederschlag verschwindet: Morphin. Ueberzeugung durch Versetzen eines andern Theils der Lösung mit Jodsäure (§. 217. 8.), sowie durch Prüfung der ursprünglichen Substanz mit Salpetersäure (§. 217. 6.).

β) Der Niederschlag verschwindet nicht. Anwesenheit eines Alkaloids der zweiten oder dritten Gruppe. Man geht zu 2 über.

2) Zu einem zweiten Theile der ursprünglichen Lösung setzt man 2 oder 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, ferner eine gesättigte Lösung von doppelt kohlensaurem Natron, bis die saure Reaction eben verschwindet; alsdann reibt man die Gefässwände unter der Flüssigkeit heftig und lässt die Mischung eine halbe Stunde lang stehen.

a) Es entsteht kein Niederschlag. Abwesenheit des Narcotins und Cinchonins. Man geht zu 3 über.

b) Es entsteht ein Niederschlag. Narcotin, Cinchonin, vielleicht auch Chinin (da dessen Fällbarkeit durch doppelt kohlensaures Natron ganz abhängig ist vom Zustande der Verdünnung). Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Ammon im Ueberschusse, dann (eine nicht zu geringe Menge) Aether und schüttelt.

α) Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether gelöst, man hat zwei klare Flüssigkeitsschichten: Narcotin oder Chinin. Zur Unterscheidung beider prüft man eine neue Portion der ursprünglichen Lösung mit Chlorwasser und Ammon. Wird die Lösung grün, so ist Chinin, wird sie gelbroth, Narcotin zugegen.

β) Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether nicht gelöst: Cinchonin. Zur Ueberzeugung prüft man das Verhalten beim Erhitzen (§. 220. 3.).

3) Man bringt in einem Uhrglase ein Theilchen der ursprünglichen Substanz oder des durch Abdampfen der Lösung zu erhaltenden Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure zusammen.

a) Man erhält eine rosarothe Lösung, welche bei Zusatz von Salpetersäure hochroth wird: Brucin. Ueberzeugung durch die Reaction mit Salpetersäure und Zinnchlorür (§. 223. 6.).

b) Man erhält eine gelbe, allmälig gelbroth, blutroth und carmoisinroth werdende Lösung: Veratrin.

c) Man erhält eine farblose Lösung, welche sich auch nach einigem Stehen nicht färbt.

Man fügt zu derselben einen Tropfen chromsaures Kali, tief blaue Färbung: Strychnin, keine Veränderung: Chinin. Ueberzeugung durch Chlorwasser und Ammon.

## II. Auffindung der genannten Alkaloide in Lösungen, in welchen mehrere oder alle vorausgesetzt werden.

### §. 229.

1) Man setzt zu einem Theilchen der wässrigen Lösung tropfenweise verdünnte Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit eben, aber kaum, alkalisch reagirt, rührt um und lässt eine Zeit lang stehen.

a) Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit aller Alkaloide, Hindeutung auf Salicin; Ueberzeugung wie oben §. 228. 1. a.

b) Es entsteht ein Niederschlag; man fügt tropfenweise soviel Kali oder Natron hinzu, bis die Flüssigkeit ganz stark alkalisch reagirt.

α) Der Niederschlag verschwindet: Abwesenheit aller Alkaloide der zweiten und dritten Gruppe. Hindeutung auf Morphin. Ueberzeugung wie oben (§. 228. 1. b. α.). — Prüfung auf Salicin nach 4.

β) Der Niederschlag verschwindet nicht oder wenigstens nicht vollständig. Man filtrirt denselben ab und verfährt damit nach 2. Das Filtrat sättigt man mit Kohlensäure (oder versetzt man mit doppelt kohlensaurem Natron oder Kali) und dampft kochend bis fast zur Trockne ein. Löst sich der Rückstand klar in Wasser, so ist kein Morphin zugegen; ein unlöslicher Rückstand dagegen deutet darauf hin. Ueberzeugung wie oben (§. 228. 1. b. α.).

2) Den in §. 229. 1. b. β. erhaltenen und abfiltrirten Niederschlag wäscht man mit kaltem Wasser aus, löst ihn in verdünnter Schwefelsäure, so dass die Lösung ein wenig Säure im Ueberschuss enthält, fügt eine Auflösung von doppelt kohlensaurem Natron bis zum Verschwinden der sauren Reaction hinzu, rührt heftig reibend um und lässt eine Stunde stehen.

a) Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit des Narcotins und Cinchonins. Man dampft die Lösung kochend ein fast bis zur Trockne und nimmt den Rückstand mit kaltem Wasser auf. Bleibt hierbei kein unlöslicher Rückstand, so geht man zu 4 über, bleibt einer, so untersucht man denselben nach 3 auf Chinin (von dem eine kleine Menge zugegen sein könnte), Strychnin, Brucin und Veratrin.

b) Es entsteht ein Niederschlag. (Derselbe kann Narcotin, Cinchonin und auch Chinin enthalten, vergl. §. 228. 2. b.) Man filtrirt denselben ab, verfährt mit dem Filtrat wie in §. 229. 2. a., mit dem Niederschlage aber also:

Man wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, löst ihn in wenig Salzsäure, setzt Ammon im Ueberschuss, dann eine nicht zu kleine Menge *Aether* zu.

α) Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether vollständig gelöst, man hat zwei klare Schichten: Abwesenheit des Cinchonins, Anwesenheit des Chinins oder Narcotins. — Man verdampft die ätherische Lösung, nimmt den Rückstand mit ein wenig Salzsäure und soviel Wasser auf, dass die Verdünnung wenigstens 1 : 200 ist, fügt doppelt kohlensaures Natron zu, bis neutral, und lässt einige Zeit stehen. Niederschlag: Narcotin (Ueberzeugung durch Chlorwasser und Ammon); die klar bleibende oder vom Narcotin abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit Wasser. Bleibt ein Rückstand, so wäscht man denselben aus, löst ihn in Salzsäure, setzt Chlorwasser und Ammon zu. Grüne Färbung: Chinin.

β) Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether nicht oder nicht vollständig gelöst: Cinchonin, vielleicht auch Chinin oder Narcotin. Man filtrirt ab und prüft das Filtrat, wie in α auf Chinin und Narcotin, der Niederschlag ist Cinchonin und kann nach §. 220. 3. näher geprüft werden.

3) Mit dem in §. 229. 2. a. durch Abdampfen der mit doppelt kohlensaurem Natron versetzten Flüssigkeit erhaltenen, in Wasser unlöslichen, und damit ausgewaschenen Rückstande verfährt man zur Untersuchung desselben auf Chinin (von dem eine kleine Menge zugegen sein könnte), Strychnin, Brucin und Veratrin folgendermassen:

Man trocknet ihn im Wasserbade und digerirt ihn mit absolutem Alkohol.

a) Er löst sich vollständig: Abwesenheit des Strychnins, Anwesenheit des (Chinins) Brucins oder Veratrins. Zu ihrer näheren Erkennung verdampft man die alkoholische Lösung im Wasserbade zur Trockne, theilt, falls man oben schon Chinin gefunden hat, den Rückstand in zwei Theile und prüft den einen mittelst Salpetersäure und Zinnchlorür auf Brucin (§. 223. 6. ), den andern mit concentrirter Schwefelsäure auf Veratrin (§. 224. 6. ), — hat man dagegen noch kein Chinin gefunden, so theilt man den Rückstand in 3 Theile, a, b und c, prüft a und b wie angegeben auf Brucin und Veratrin, c aber mit Chlorwasser und Ammon auf Chinin. — Wäre jedoch Brucin zugegen, so müsste man c in Salzsäure lösen, Ammon und Aether zufügen, längere Zeit stehen lassen, die ätherische Lösung verdampfen und den Rückstand auf Chinin prüfen.

b) Er löst sich nicht oder wenigstens nicht vollständig: Anwesenheit des Strychnins, vielleicht auch des (Chinins) Brucins und Veratrins. Man filtrirt ab, verfährt mit dem Filtrat zur Entdeckung des (Chinins) Brucins und Veratrins nach §. 229. 3. a., den Niederschlag prüft man zur Vergewisserung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali (§. 222. 7.).

4) Es bleibt jetzt noch die Prüfung auf Salicin übrig. Man versetzt zu

diesem Behufe einen neuen Theil der ursprünglichen Lösung mit Salzsäure und kocht eine Zeit lang. Entsteht kein Niederschlag, so ist die Abwesenheit, entsteht einer, die Gegenwart des **Salicins** erwiesen. Ueberzeugung durch Prüfung der ursprünglichen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure (§. 226. 3.).

---

## Ausmittelung der Alkaloide bei Gegenwart extractiver und färbender, vegetabilischer oder animalischer Materien.

### §. 230.

Ungleich schwieriger, als unter den zuvor angenommenen Bedingungen, ist die Nachweisung der Alkaloide bei Gegenwart schleimiger, extractiver und färbender Stoffe; auch lässt sich kein zuverlässiges Mittel bezeichnen, um durch einen vorläufigen Versuch im Allgemeinen zu entscheiden, ob eins der in Rede stehenden Alkaloide überhaupt zugegen ist oder nicht. — Das geeignetste Verfahren, um für solche verwickeltere Fälle den erstbesprochenen Gang anwendbar zu machen, ist mit einigen Modificationen das von **Merck** angegebene.

Man versetzt die zu untersuchenden Substanzen mit concentrirter Essigsäure bis zur stark sauren Reaction, trennt nach mehrstündiger Digestion das Flüssige von dem Festen durch Coliren und Abpressen, wäscht das Ungelöste nochmals mit essigsäurehaltigem Wasser aus und verdampft die sämmtlichen Flüssigkeiten im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand kocht man zuerst mit reinem, dann mit etwas Essigsäure enthaltendem Weingeist aus, verdampft die Lösungen im Wasserbade bis fast zur Trockne, verdünnt mit Wasser, setzt kohlensaures Natron zu bis zu schwach alkalischer Reaction, verdampft zur Syrupsconsistenz, lässt 24 Stunden stehen, verdünnt mit Wasser, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus, digerirt ihn mit concentrirter Essigsäure, verdünnt mit Wasser, entfärbt mit reiner Blutkohle und verfährt mit der so erhaltenen Lösung alsdann nach dem obigen Gange.

---

## II.

## Allgemeines Schema, nach dem man die Substanzen, welche zur Erlernung der qualitativen Analyse untersucht werden sollen, zweckmässig auf einander folgen lässt.

Wenn man sich mit dem Verhalten der Körper zu Reagentien vertraut gemacht, auch erlernt und erprobt hat, wie man mit Hülfe derselben Basen und Säuren verschiedener Gruppen, sowie die Glieder einer und derselben Gruppe, von einander scheidet oder neben einander erkennt, so geht man behufs der Erlernung der qualitativen chemischen Analyse zu wirklichen Untersuchungen über. Es ist nicht gleichgültig, ob man dabei in der Reihenfolge der Substanzen, die man zur Uebung analysirt, ganz regellos verfährt, oder ob man sämmtliche Untersuchungen unter einen bestimmten Gesichtspunkt bringt. Viele Wege können zum Ziele führen, aber einer ist immer der nächste. — Um auch in dieser Beziehung Anfänger nicht ohne Leitung zu lassen, theile ich in Folgendem einen Faden mit, an welchem fortschreitend man, wie die Erfahrung gelehrt hat, schnell und sicher zum Ziele gelangt.

Vor Allem muss man, so lange man zur Uebung analysirt, mit grösster Bestimmtheit erfahren können, ob die gefundenen Resultate richtig sind, weil nur dadurch das Vertrauen auf die Sicherheit des Ganges hervorgerufen und eine gewisse Zuversicht, ein gewisses nothwendiges Selbstvertrauen geweckt wird; weil nur daraus die sichere Ueberzeugung erwächst, dass man bloss durch ein geregeltes und durchdachtes Verfahren zum Ziele gelangt. Man lasse sich also die zu untersuchenden Substanzen von einem Andern, der ihre Bestandtheile ganz genau kennt, mischen. Hat man dazu keine Gelegenheit, so ist es noch besser, man mischt sie sich selbst und weist sodann, grade als ob man sie noch nicht wüsste, die Bestandtheile nach, als wenn man ganz unbekannte Substanzen zur Untersuchung wählt. Man gebe nur einem Anfänger ein Gemenge, dessen Bestandtheile man selbst nicht genau kennt, zum Analysiren; er findet dies und jenes, das unterliegt keinem Zweifel, wo soll aber sein Vertrauen auf die Methode und auf die eigene Kraft herkommen, wenn man ihm nur antworten kann: „es ist leicht möglich, es kann wohl sein", und wenn *man nicht zu* sagen vermag „ja" oder „nein". —

Je nach der Individualität und den Vorkenntnissen wird der Eine sehr viele, der Andere nur eine geringere Anzahl von Untersuchungen machen müssen, bevor er seiner Sache gewiss wird. Ich theile das folgende Schema in hundert Nummern, weil ich zu der Ueberzeugung gelangt bin, dass eine solche Anzahl zweckmässig ausgewählter Analysen zur gründlichen Erlernung des Verfahrens im Durchschnitte hinreichend ist.

A. Von 1—20.

Wässrige Lösungen einfacher Salze, z. B. von schwefelsaurem Natron, salpetersaurem Kalk, Chlorkupfer etc. —

Zur Erlernung des Ganges bei der Analyse von in Wasser löslichen Substanzen, die nur eine Base enthalten. Hierbei soll nur nachgewiesen werden, welche Base in der Flüssigkeit gelöst ist, auf den Beweis aber, dass sonst keine andere zugegen ist, wie auch auf die Auffindung der Säure, kein Gewicht gelegt werden.

B. Von 21—50.

Eine Säure und eine Base enthaltende Salze etc. in fester Form (zerrieben), z. B. kohlensaurer Baryt, borsaures Natron, phosphorsaurer Kalk, arsenige Säure, Chlornatrium, Weinstein, Grünspan, schwefelsaurer Baryt, Chlorblei etc.

Zur Erlernung, wie eine feste Substanz durch Erhitzen im Löffelchen und vor dem Löthrohre einleitend geprüft und in eine zur Untersuchung geeignete Form gebracht (also aufgelöst oder aufgeschlossen) wird, wie ein Metalloxyd gefunden wird, wenn der Körper auch nicht in Wasser löslich ist, und wie man die Gegenwart einer Säure nachweist. — Base und Säure muss gefunden werden; der Beweis, dass sonst keine Bestandtheile vorhanden sind, ist nicht zu führen.

C. Von 51—65.

Wässrige oder saure Lösung mehrerer Basen.

Zur Erlernung der Trennung und Unterscheidung mehrerer Metalloxyde. Es muss der Beweis geführt werden, dass ausser den gefundenen Basen keine weiteren vorhanden sind. Die Säuren bleiben unberücksichtigt.

D. Von 66—80.

Trockne Gemenge der mannigfaltigsten Art. Die Salze seien theils unorganische, theils organische, die Gemengtheile theils in Wasser oder Salzsäure löslich, theils unlöslich, also z. B. Chlornatrium, kohlensaurer Kalk und Kupferoxyd, — phosphorsaure Ammon-Magnesia und arsenige Säure, — weinsteinsaurer Kalk, oxalsaurer Kalk und schwefelsaurer Baryt, — phosphorsaures Natron, salpetersaures Ammon und essigsaures Kali etc.



